

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ FORTINI

1^{re} THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE RECOMBINAISON ET DE DIFFUSION
DANS LE SILICIUM

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

THÉORIE QUANTIQUE DE LA CONDUCTIVITÉ

Soutenues, le 3 mars 1959, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. Y. ROCARD	{	Président.
		P. AIGRAIN		Examineurs.
		D. CURIE		

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ FORTINI

1^{re} THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE RECOMBINAISON ET DE DIFFUSION
DANS LE SILICIUM

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

THÉORIE QUANTIQUE DE LA CONDUCTIVITÉ

Soutenues, le 3 mars 1959, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. Y. ROCARD	{	Président.
		P. AIGRAIN		Examineurs.
		D. CURIE		



CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES
DE RECOMBINAISON ET DE DIFFUSION
DANS LE SILICIUM



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547108_0043

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
 FOCH T Mécanique physique et expérimentale.
 DE BROGLIE T Théories physiques.
 PRENANT T Anatom. et Histol. comparées.
 PÉRÈS T Mécanique des fluides et applications.
 M. CURIE T Physique (S.P.C.N.).
 BARRABE T Géologie structurale et Géol. appliquée.
 BOURCART T Géogr. physique et Géol. dynamique.
 PLANTEFOL T Botanique.
 GRASSÉ T Évolution des êtres organisés.
 PRÉVOST T Chimie organique.
 BOULIGAND T Application de l'analyse à la Géométrie.
 CHAUDRON T Chimie appliquée.
 WYART T Minéralogie.
 TEISSIER T Zoologie.
 MANGENOT T Biologie végétale.
 P. AUGER T Physique quantique et relativité.
 MONNIER T Physiologie générale.
 PIVETEAU T Paléontologie.
 ROCARD T Physique (E.N.S.).
 H. CARTAN T Mathématiques (E.N.S.).
 LAFFITTE T Chimie générale.
 FAVARD T Géométrie supérieure.
 COULOMB T Physique du Globe.
 M^{lle} COUSIN T Biologie animale (S.P.C.N.).
 CHRÉTIEN T Chimie minérale.
 P. DRACH T Zoologie.
 KASTLER T Physique (E.N.S.).
 EPHRUSSI T Génétique.
 WURMSER T Biologie physico-chimique.
 RIVIÈRE T Géologie (S.P.C.N.).
 GAUTHERET T Biol. végétale (P.C.B.).
 LUCAS T Recherches physiques.
 A. THOMAS T Biol. cellulaire.
 ARNULF T Optique appliquée.
 M. MORAND T Enseignement de Physique.
 SOLEILLET T Physique.
 FORTIER T Mécanique expér. des fluides.
 DANJON T Astronomie.
 LAPORTE T Physique générale et Radio-activité.
 JANET T Mécanique analytique et mécanique céleste.
 PETIT T Biologie maritime.
 QUENEY T Météorologie et dynamique atmosphérique.
 GALLIEN T Embryologie.
 EICHORN T Biologie végétale (S.P.C.N.).
 DE CUGNAC T Biologie végétale (S.P.C.N.).
 M^{lle} CAUCHOIS T Chimie-Physique.
 THELLIER T Physique du Globe.
 L'HÉRITIER T Génétique.
 GRIVET T Radio-électricité.
 PONCIN T Mécanique générale.
 DUBREIL T Arithmétique et théorie des nombres.

QUELET T Chimie organique.
 CAGNIARD T Géophysique appl.
 CHAMPETIER T Chimie macromoléculaire.
 CUVILLIER T Micropaléontologie.
 JUNG T Pétrographie.
 TRILLAT T Microscopie et diffrac. électronique.
 WIEMANN T Chimie organ. et structurale.
 JACQUINOT T Spectroscopie et Phys. céleste
 VASSY T Physique de l'atmosphère.
 DESTOUCHES T Théories physiques.
 M. PRUVOST T Géologie.
 AMIEL T Chimie générale (P.C.B.).
 HOCART T Minéralogie.
 J. P. MATHIEU T Physique (P.C.B.).
 COUTEAUX T Biol. animale (P.C.B.).
 MAY T Biologie animale (P.C.B.).
 CHOQUET T Calc. diff. et intégr.
 FELDMANN T Biologie (P.C.B.).
 GUINIER T Physique des solides.
 JOST T Physiol. comparée.
 FORTET T Calcul des probabilités.
 SCHWARTZ T Calcul diff. et intégr.
 CHOUARD T Physiologie végétale.
 MALAVARD T Aviation.
 BRELOT T Calcul différentiel.
 NORMANT T Chimie organique.
 BÉNARD T Chimie minérale.
 BUVAT T Botanique (E.N.S.).
 DUGUE T Statistiques mathém.
 GELOSO T Chimie (S.P.C.N.).
 SOULAIRAC T Psychophysiologie.
 ULRICH T Physiol. végétale.
 MARÉCHAL T Optique théorique et appliquée.
 KIRRMANN T Théories chimiques.
 CHADEFAUD T Botanique.
 DESTRIAU T Physique (M.P.C.).
 M^{lle} LE BRETON T Physiol. générale.
 SALEM T Mathématiques générales.
 LELONG T Mathématiques générales.
 DEVILLERS Anatomie et Histologie comparées.
 EHRESMANN T Topologie algébrique.
 FRANÇON T Physique (S.P.C.N.).
 GLANGEAUD T Géogr. physique et Géologie dynamique.
 GODEMENT T Mathématiques (M.P.C.).
 PISOT T Calcul des probabilités.
 ROCH E. T Géologie.
 SCHATZMANN Astrophysique.
 TERMIER T Paléontologie stratigraphique.
 ZAMANSKY T Mathématiques générales.
 LENNUIER Physique (M.G.P.).
 RIZET Génétique.
 ROUTHIER Géologie appliquée.
 M^{me} TONNELAT T Théories physiques.
 DIXMIER T Mathématiques (M.P.C.).
 SOUCHAY T Chimie générale.
 AIGRAIN T Électrotechnique.
 BRUSSET Chimie minérale.
 M. LÉVY Physique théorique.

M ^{me} CHAIX ...		Chimie biologique.	MOYSE	Physiologie végétale.
M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P.C.B.).	NOIROT.....	Évolution des êtres organisés.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	PANNETIER	Chimie (S.P.C.N.).
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.	POSSOMPES	Biologie animale (P.C.B.).
LEDERER	T	Chimie des substances organiques naturelles.	PULLMANN.....	Chimie théorique.
M ^{me} DUBREIL..	T	Mathématiques.	TEILLAC	Physique nucléaire et Radio-activité.
M ^{me} LELONG ..	T	Mathématiques (E.N.S.).	TONNELAT	Biol. physico-chimique.
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	VILLE	Économétrie.
COTTE.....	T	Physique (M.P.C.).	WILLEMART ...	Chimie (P.C.B.).
DUBOIS J. E..	T	Chimie (S.P.C.N.).	DODÉ	T Chimie.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).	FREYMANN	T Physique (S.P.C.N.).
MICHEL André.	T	Chimie (S.P.C.N.).	GUINOCHET ...	T Biol. végétale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique générale.	ROLLET	T Chimie (P.C.B.).
ROUAULT	T	Physique générale.	M ^{lle} JOSIEN ...	T Chimie (P.C.B.).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	CHEVALLEY ...	T Géométrie algébrique et théorie des groupes.
BARCHEWITZ ..		Chimie physique.	ARNOULT	T Physique (Orsay).
BROSSEL.....		Physique atomique.	CHAPELLE	T Physique (P.C.B.).
BUSER		Biologie animale (P.C.B.).	DELANGE	T Mathématiques (Orsay).
CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.).	DENY	T Mathématiques (Orsay).
CASTAING		Physique générale.	GERMAIN	T Mécanique théor. des fluides.
CURIEN		Minéralogie et cristallogr.	LUCAS G.	T Géologie.

Secrétaire général Ch. MONIER

Je tiens à remercier ici M. le Professeur Y. ROCARD, Directeur du Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, où ce travail a été effectué. La direction efficace et constante de M. le Professeur P. AIGRAIN m'a permis de mener à bien cette étude; qu'il accepte ici le témoignage de ma reconnaissance. J'adresse également mes remerciements à M. le Professeur J. BAURAND dont l'enseignement m'a conduit à m'intéresser à la recherche.

La collaboration amicale de l'ensemble des chercheurs du Groupe de Physique des Solides m'a soutenu au cours des années précédentes.

Je remercie également le Docteur PELL et le Docteur POLLACK qui m'ont fourni les échantillons étudiés.

A mes parents.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE PREMIER. — La photoconductivité dans le silicium très pur	3
1 Cristal semi-conducteur à l'équilibre thermique	3
2 Les deux processus fondamentaux de la recombinaison des paires électron-trou	3
3 Probabilité de la recombinaison directe dans le silicium	4
4 Photoconductivité en régime transitoire aux forts niveaux d'injection	5
5 Influence de la vitesse de recombinaison en surface	5
6 Vérification expérimentale. Générateurs d'éclairs	8
7 Résultats expérimentaux	9
CHAPITRE II. — La recombinaison radiative dans le silicium en régime transitoire	12
1 Absorption de la lumière de recombinaison	12
2 Spectres d'émission et d'absorption.....	13
3 Effet transitoire : principe de l'expérience	17
4 Calcul du phénomène transitoire	17
5 Dispositif expérimental. Montage du cristal	21
6 Amplificateur adaptateur	22
7 Mesure de I	23
8 Résultats	24
9 Interprétation	26
CHAPITRE III. — Diffusion des excitons	27
1 Généralités	27
2 Énergie de liaison du niveau fondamental	29
3 Population du niveau fondamental	30
4 Rôle des excitons dans la diffusion d'une excitation	32
5 Méthode de mesure	34
6 Stabilisation du courant	34
7 Influence perturbatrice de la recombinaison en surface	36
8 Cryostat	37
9 Résultats	38
Conclusion	43
APPENDICE	44
BIBLIOGRAPHIE	46

INTRODUCTION

Les récentes expériences de diffusion d'excitons dans des cristaux de sulfure de cadmium [1] nous ont conduit, sur la suggestion de M. le professeur AIGRAIN, Directeur de recherches, à examiner avec précision les phénomènes de diffusion dans le silicium afin de déterminer si, à côté du transport normal d'énergie par les paires électron-trou, d'autres processus, dont les excitons, pouvaient être mis en évidence. Les expériences entreprises au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure ont confirmé non seulement les prévisions concernant le rôle des excitons, à basse température, mais ont montré aussi que dans des cristaux très purs, la luminescence du cristal peut donner lieu à des phénomènes transitoires très visibles, dont la durée est liée à la section efficace de la recombinaison directe des porteurs. Le travail présenté ici est une mise au point expérimentale de ces effets particuliers.

Dans le chapitre premier, nous montrons que l'expérience classique de la photo-conductivité en régime transitoire ne peut pas être utilisée pour séparer la recombinaison directe à cause du rôle perturbateur de la vitesse de recombinaison en surface, pour lequel une formule est proposée. Dans le chapitre II, nous décrivons une expérience, inspirée des méthodes d'entraînement « drift », pour la mesure de la mobilité des porteurs dans laquelle cette séparation a été observée. On a pu en déduire la probabilité de transition correspondante. Enfin, dans le chapitre III, nous avons utilisé le même dispositif pour l'étude précise de la diffusion des porteurs minoritaires, à 300 °K et vers 100 °K, d'où nous avons pu conclure à la présence des excitons dans le cristal à basse température.

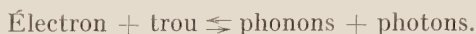
LA PHOTOCONDUCTIVITÉ DANS LE SILICIUM TRÈS PUR

1 CRISTAL SEMI-CONDUCTEUR A L'ÉQUILIBRE THERMIQUE

Dans un cristal semi-conducteur, il existe une densité d'électrons et de trous, libres de se mouvoir à travers le réseau cristallin sous l'action de l'agitation thermique ou de forces extérieures. Cette densité engendre une certaine conductivité électrique; elle est en fonction à la fois de la température (conductivité intrinsèque) et de la concentration des impuretés (conductivité d'impureté). Lorsque le cristal est en équilibre dans un thermostat, l'activation thermique des électrons, à partir de la bande de valence ou des niveaux d'impureté, équilibre exactement la recombinaison des électrons et des trous. Celle-ci peut s'effectuer :

— soit directement avec émission de photons et de phonons : nous lui réservons le nom de recombinaison *radiative*, ou *directe*. Elle est responsable de la *luminescence* du cristal vers $1\ \mu$;

— soit indirectement, par l'intermédiaire de niveaux d'énergie situés dans la bande interdite et intervenant comme catalyseur dans la réaction :



De tels niveaux sont appelés *centres de recombinaison*. Ils peuvent être de nature très variée : niveaux d'impuretés, niveaux dus aux défauts du réseau cristallin, états de surface, etc.

2 LES DEUX PROCESSUS FONDAMENTAUX DE LA RECOMBINAISON DES PAIRES ÉLECTRON-TROU

La théorie permet de prévoir la probabilité de transition relative à chacun des deux processus de recombinaison. Elle a été développée par SHOCKLEY et READ [2], dans l'hypothèse d'un seul centre recombinant; complétée par WERTHEIM [3], dans le cas d'un nombre quelconque de centres; par BERNARD et SHOCKLEY et SAH, pour les pièges à plusieurs niveaux. W. VAN ROOSBROECK et W. SHOCKLEY [4] ont calculé la probabilité de la recombinaison directe à partir des résultats d'absorption. Cette étude a montré que, dans le cas du germanium et du silicium, cette transition est beaucoup moins probable que la précédente, ce qui explique qu'elle n'ait pas été observée expérimentalement en régime transitoire.

Nous montrerons que, dans certaines conditions, il est possible de séparer les deux processus de recombinaison. Auparavant, rappelons les valeurs numériques qui se déduisent de la théorie, dans le cas du silicium.

3 **PROBABILITÉ DE LA RECOMBINAISON DIRECTE DANS LE SILICIUM**

Le nombre de porteurs $\mathcal{R}$ créés par unité de temps, par absorption de photons dans le cristal supposé en équilibre thermique, est connu numériquement [5] :

$$\mathcal{R} = 2 \cdot 10^9.$$

Dans ce qui suit, nous utiliserons le coefficient r lié à $\mathcal{R}$ par :

$$(1) \qquad r = \frac{\mathcal{R}}{n_i^2},$$

n_i est la concentration intrinsèque des porteurs à la température considérée. Dans le silicium, aux températures inférieures à 700 °K, le produit $n_0 p_0$ des concentrations d'électrons et de trous à l'équilibre vaut [6] :

$$\begin{aligned} n_0 p_0 &= 1,5 \cdot 10^{33} \text{ T}^3 e^{-\frac{1,21}{kT}}, \\ n_i^2 &= 1,6 \cdot 10^{20} \qquad \text{à } 300 \text{ °K} \end{aligned}$$

et :

$$(2) \qquad r = \frac{2 \cdot 10^9}{1,6 \cdot 10^{20}} = 1,3 \cdot 10^{-11}.$$

La « durée de vie », associée à la recombinaison radiative, est :

$$\tau_{rp_0} = \frac{1}{rn_0} \qquad \text{ou} \qquad \tau_{rn_0} = \frac{1}{rp_0},$$

selon que le cristal est de type N ou P.

Soit, par exemple, un cristal de type P avec :

$$p_0 = 5 \cdot 10^{12} \text{ trous/cm}^3,$$

ce qui correspond au maximum de pureté actuellement possible. Si la densité de pièges est assez faible, une partie des porteurs peuvent se recombiner directement, en :

$$\tau_{p_0} = \frac{1}{1,3 \cdot 10^{-11} \times 5 \cdot 10^{12}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ s},$$

ce temps n'est guère que dix fois supérieur à la durée de vie observée, voisine de 10^{-3} s. Lorsque p_0 augmente, τ_{p_0} diminue, mais, alors, les centres de recombinaison se remplissent et contrarient la recombinaison directe. En outre, la densité des pièges recombinants est toujours supérieure dans les cristaux impurs. Les résultats ci-dessus ne sont applicables qu'aux cristaux très purs et à faible densité de pièges.

Dans le germanium, le paramètre r vaut $6 \cdot 10^{-14}$. Le maximum de pureté correspond à $2,4 \cdot 10^{13}$ paires/cm³ à la température ordinaire. La proportion d'électrons que l'on peut exciter optiquement avec une source de puissance donnée, est donc comparable

dans le germanium et le silicium très purs. Par contre, on aura $\frac{6 \cdot 10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-11}} = 5\,000$ fois moins de chance d'observer la recombinaison directe dans le germanium, à la température ordinaire. C'est pourquoi nous nous sommes limités au silicium.

4 PHOTOCONDUCTIVITÉ EN RÉGIME TRANSITOIRE AUX FORTS NIVEAUX D'INJECTION

Dans ce qui suit, nous supposons toujours que le cristal considéré est de type P, et :

$$(3) \quad p_0 \gg n_0.$$

Lorsqu'on l'irradie pendant un temps très court avec une lumière convenable, des paires sont créées en excès et modifient sa conductivité. Nous supposons que la densité $n = p$ de paires injectées en excès est supérieure à la densité d'équilibre p_0 , mais inférieure au niveau de dégénérescence de la bande de conduction. Dans ces conditions, on peut écrire l'équation de retour à l'équilibre pour les électrons :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -r(n_0 p + p_0 n + np) \quad \text{où} \quad r = \frac{R}{n_i^2}$$

Avec $n = p$ et $p_0 \gg n_0$:

$$\frac{\partial n}{\partial t} \cong -r(p_0 n + n^2).$$

Tant que $n \gg p_0$, et en ajoutant les conditions initiales :

$$\frac{\partial n}{\partial t} \cong -rn^2 + I \delta(t),$$

I est la densité de paires en excès, à l'instant 0. Cette équation admet une solution élémentaire :

$$n = \frac{I}{1 + rIt}.$$

La variation de la photoconductivité présente donc, au début, une décroissance rapide de pente rI^2 , d'où l'on devrait pouvoir en principe déduire r . Mais nous allons voir maintenant que la vitesse de recombinaison en surface déforme le signal de photoconductivité de la même façon.

5 INFLUENCE DE LA VITESSE DE RECOMBINAISON EN SURFACE

Elle a déjà été calculée dans le cas où l'échantillon est uniformément excité [7], [8]. La situation réelle est plus compliquée, car, à l'instant 0, la densité de porteurs est beaucoup plus forte sur la face éclairée de l'échantillon. Pour calculer l'effet de la vitesse de recombinaison en surface s , nous allons supposer :

— que l'excitation est monochromatique de coefficient d'absorption a ;

— que la recombinaison en volume s'effectue uniquement par les pièges, avec la durée de vie τ_n ;

— que les états de surface sont rapides par rapport à τ_n .

Le problème est à une dimension, perpendiculaire à la face éclairée du cristal. Si l'épaisseur est suffisante (quelques millimètres), on peut supposer la deuxième face à l'infini. L'effet de s est d'introduire une distorsion dans la distribution des porteurs à l'instant t à travers le cristal (*fig. 1*). On peut donc prévoir que la décroissance sera plus rapide que la loi exponentielle normale.

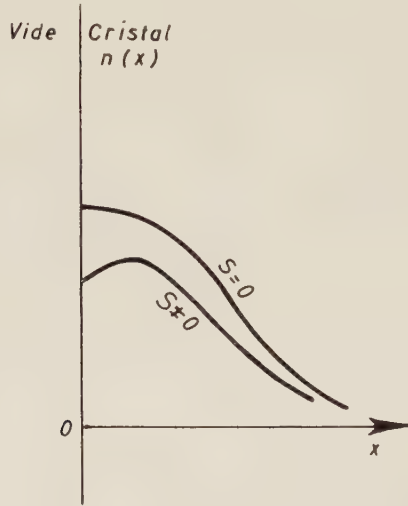


Fig. 1

Au demi-espace ox , nous adjoignons le demi-espace symétrique ox' , et nous sommes ramenés à rechercher une distribution $n(x, t)$ symétrique en x , solution de l'équation :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n}{\tau_n} + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - 2D_n \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x=a} \delta(x) + Ie^{-2|x|} \delta(t).$$

Le terme en $\delta(x)$ est dû à la discontinuité à l'origine de la dérivée de la distribution $n(x, t)$. $\left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x=0} = 0$ si $s = 0$, comme on peut le vérifier simplement, donc :

$$\begin{aligned} D \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x=0} &= sn(0, t) && \text{à droite} && (x > 0), \\ D \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x=0} &= -sn(0, t) && \text{à gauche} && (x < 0), \end{aligned}$$

d'où :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n}{\tau_n} + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - 2sn(0, t) \delta(x) + Ie^{-2|x|} \delta(t).$$

Partant de la solution triviale de cette équation pour $s = 0$, il est possible de calculer exactement par une méthode d'itération la valeur instantanée du nombre total de porteurs (Appendice) :

$$N(t) = \int_0^\infty n(x, t) dx.$$

On trouve :

$$(4) \quad N(t) = \frac{I}{a} e^{-\frac{t}{\tau_n}} \left[\frac{s e^{a^2 D t}}{s - a D} \operatorname{Erfc}(a \sqrt{D_n t}) - \frac{a D e^{\frac{s^2 t}{D}}}{s - a D_n} \operatorname{Erfc}\left(s \sqrt{\frac{t}{D_n}}\right) \right].$$

DISCUSSION.

Introduisons les coordonnées réduites :

$$\theta = \frac{t}{\tau_n}, \quad \eta = \frac{n}{I \sqrt{D_n \tau_n}}$$

et les paramètres :

$$\alpha = a \sqrt{D_n \tau_n}, \quad \beta = s \sqrt{\frac{\tau_n}{D_n}}.$$

L'équation (4) devient :

$$\alpha \eta (\theta) = \frac{e^{-\theta}}{\alpha - \beta} [\alpha e^{\beta^2 \theta} \operatorname{Erfc}(\beta \sqrt{\theta}) - \beta e^{\alpha^2 \theta} \operatorname{Erfc}(\alpha \sqrt{\theta})].$$

La limite pratique de s peut être définie en mettant $\alpha \eta(\theta)$ sous la forme :

$$\alpha \eta(\theta) = e^{-\theta} [1 - f(\theta)]$$

et en imposant la condition :

$$f(1) \ll 1,$$

de sorte que $\alpha \eta$ diffère peu de $e^{-\theta}$ au point $\theta = 1$.

a) *Excitation peu pénétrante* ($\alpha \gg 1$) :

$$\alpha \eta(1) \simeq e^{-1} \left[1 - \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} + \left(\frac{\beta}{\alpha} + \beta^2 \right) + \dots \right].$$

La perturbation de surface est négligeable, si :

$$(5) \quad \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} \ll 1, \quad s \ll \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi D_n}{\tau_n}}$$

Si $\tau_n = 0,5$ ms, ceci conduit à $s \ll 100$ cm/s.

b) *Excitation très pénétrante* ($\alpha \ll 1$) :

$$\alpha \eta(1) \simeq e^{-1} (1 - \alpha \beta),$$

d'où :

$$(6) \quad s \ll \frac{1}{a \tau_n}.$$

Si $a = 0,2$ cm dans l'exemple précédent, on trouve :

$$s \ll 5\,000 \text{ cm/s.}$$

La situation réelle est intermédiaire. Les exemples ci-dessus montrent qu'il est très difficile de s'affranchir de l'influence de la surface.

Pour l'étude de tous les phénomènes transitoires en excitation optique, on a été conduit à mettre au point un générateur d'éclairs très puissants et très brefs. La figure 2 représente le schéma général de l'installation. Elle comprend essentiellement :

— une alimentation continue à deux valves de puissance V 752 C fournissant une tension redressée de 12 000 V ;

— le générateur proprement dit, constitué d'un condensateur de $0,02 \mu\text{F}$ chargé à travers $0,5 \text{ M}\Omega$, en série avec deux arcs libres dans l'air, à électrodes de platine, et une résistance d'amortissement aselfique de 5Ω . L'un des deux arcs est destiné à amorcer

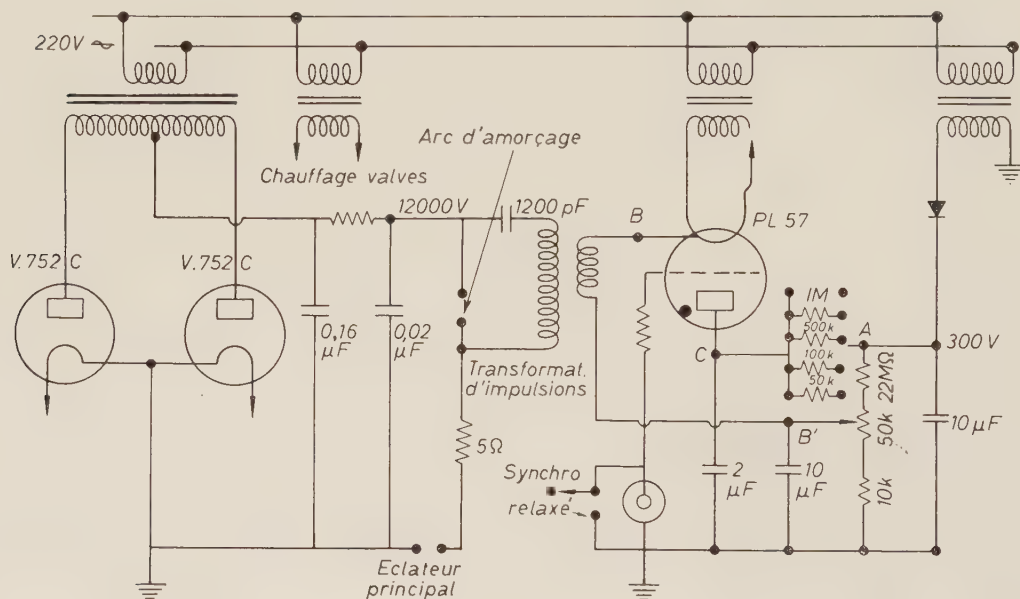


Fig. 2

la décharge dans l'ensemble du circuit réglé initialement à sa limite de claquage. A cet effet, un condensateur de $10 \mu\text{F}$ chargé sous 300 V, se décharge, à travers un thyatron de commande (PL 57 ou TH 6031), dans le primaire d'un transformateur d'impulsion. La tension qui apparaît au secondaire court-circuite l'arc d'amorçage et déclenche la décharge principale. Le réglage de la résistance en série avec le thyatron permet de faire varier la fréquence de répétition des éclairs. Un manipulateur (non représenté sur le schéma) permet le déclenchement manuel à distance en court-circuitant A et B. L'énergie emmagasinée égale à $1,4 \text{ J}$ se décharge en moins de $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, ce qui correspond à une puissance émise de l'ordre de $3 \cdot 10^6 \text{ W}$.

Si l'on excite des cristaux très purs (quelques 10^{12} atomes d'impureté par centimètre cube), la modulation de conductivité obtenue peut être très importante. Aux fortes intensités, il y a compétition entre la recombinaison radiative et la recombinaison en surface. En effet, la décroissance initiale est d'autant plus rapide que l'éclair est plus intense. D'autre part, l'effet de surface peut être étudié en utilisant des filtres, comme nous allons le montrer.

7

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons cherché à vérifier la formule (4) dans le cas limite où a est très grand. Pour $a \rightarrow \infty$, l'expression entre crochets admet une limite :

$$(7) \quad N(t) = \frac{I}{as} \sqrt{\frac{\bar{D}_n}{\pi t}} e^{-\frac{t}{\tau_n}}.$$

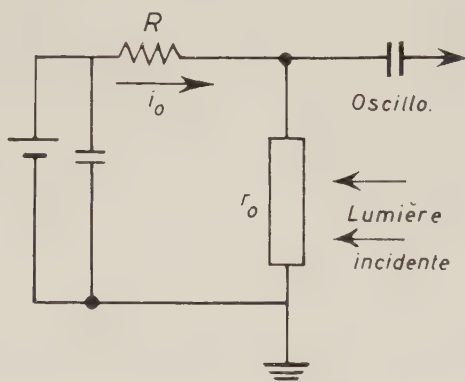


Fig. 3

Le signal commence à décroître comme $t^{-1/2}$. Le schéma de montage est celui de la figure 3. L'échantillon a une résistance de 5 000 Ω environ. La résistance R en série

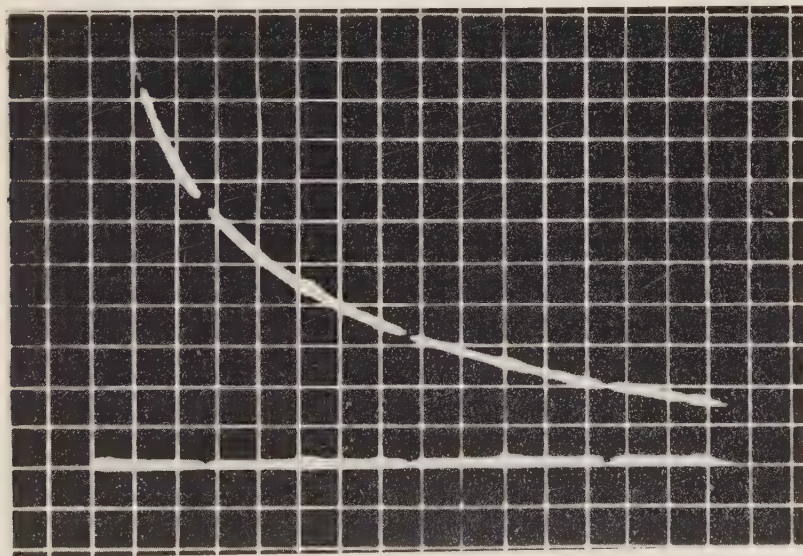


Fig. 4a

est beaucoup plus faible afin que la variation de tension mesurée soit proportionnelle à la variation de conductivité, donc à $N(t)$.

Pour vérifier (7), on a interposé sur le faisceau de l'éclair un filtre qui coupe complètement la lumière infrarouge de longueur d'onde supérieure à 1 μ (fig. 8). On obtient

alors une courbe très rapidement décroissante (*fig. 4 a*). Pour $t < 0,1$ ms, $\log N$ est proportionnel à $\log t$, et la pente de la droite est très proche de $-\frac{1}{2}$ (*fig. 5*).

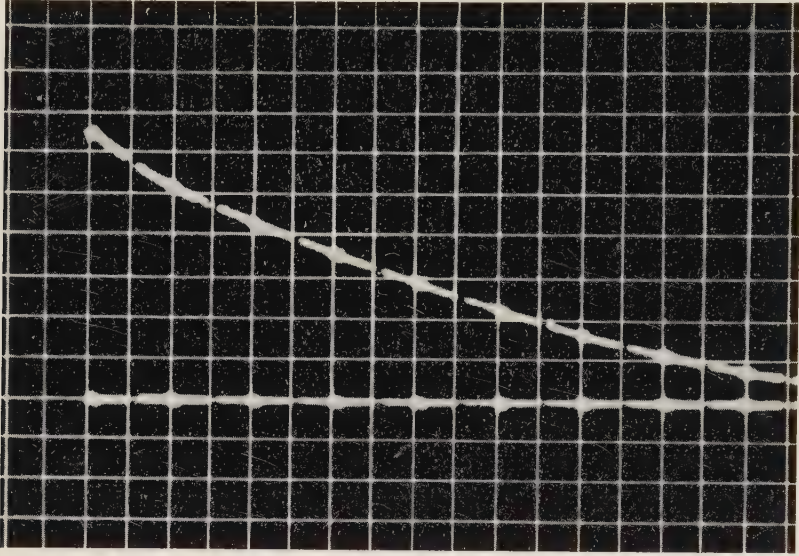


Fig. 4 b

L'interposition d'un filtre absorbant totalement la lumière visible (lame de

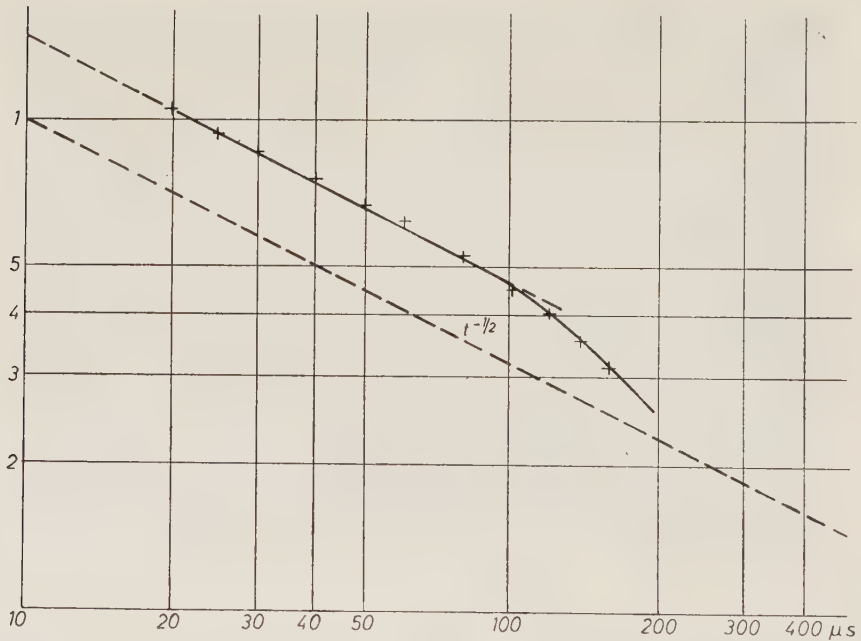


Fig. 5

0,6 mm de silicium) conduit, au contraire, à la courbe de la *figure 4 b*. La condition (6) est satisfaite, et l'on peut mesurer $\tau_n = 410 \mu s$ (*fig. 6*).

Lorsque l'injection est très intense, en l'absence de filtre, on observe une courbe

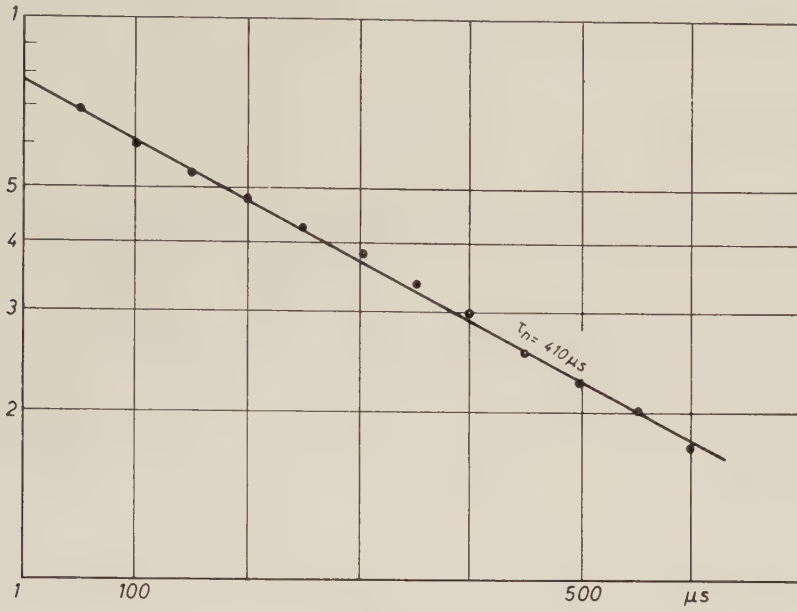


Fig. 6

qui commence à décroître très vite, mais, d'après ce qui précède, il n'est pas possible de séparer la recombinaison directe des effets de surface.

LA RECOMBINAISON RADIATIVE DANS LE SILICIUM EN RÉGIME TRANSITOIRE

Nous avons vu, au chapitre précédent, qu'on ne peut tirer aucune conclusion de l'analyse de la photoconductivité en ce qui concerne la recombinaison directe. Outre les effets de surface, il serait d'ailleurs délicat de séparer les recombinaisons directe et par pièges qui interviennent simultanément. Nous allons montrer, dans ce qui suit, que cela est possible en mettant à profit l'absorption par le cristal lui-même de la lumière de recombinaison. On pourrait songer à observer directement cette lumière en régime transitoire à l'aide d'un récepteur approprié et en déduire ainsi la valeur de r , ou la « durée de vie radiative » τ_{rp_0} par une expérience particulièrement simple. Malheureusement, deux circonstances rendent cette tentative impraticable :

1° seule, une faible fraction de la lumière de recombinaison peut sortir du cristal, à cause de la valeur élevée de l'indice de réfraction qui lui correspond. D'après BRIGGS [9], cette valeur est de l'ordre de 3,57 au maximum d'émission qui se produit vers 1,05 μ à 300 °K. La fraction de lumière qui peut émerger du cristal dans un angle solide de 2π est donc environ de :

$$\frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{2,57}{4,57} \right)^2 \right] (1 - \cotg^{-1} 3,57) = 1,4 \text{ \%};$$

2° il serait donc indispensable d'utiliser comme détecteur un dispositif très sensible, à faible temps de réponse (de l'ordre de 10^{-6} s au plus). Les photomultiplicateurs sensibles dans l'infrarouge sont les seuls appareils dont les performances se rapprochent le plus de ces exigences. Mais leur sensibilité est presque nulle à 1,10 μ (cathode en Ag-O-Cs).

1 ABSORPTION DE LA LUMIÈRE DE RECOMBINAISON

Reportons-nous à la *figure 7* et imaginons qu'au point O, il y ait une émission de lumière par recombinaison directe. Il est possible de prévoir quelle sera l'intensité de l'absorption à la distance x , si l'on connaît l'intensité de l'émission $\varphi(E)$ et de l'absorption $a(E)$ pour chaque valeur de l'énergie E . Dans l'intervalle $(x, x + dx)$, le nombre relatif de photons absorbés est alors :

$$(8) \quad dx \int \varphi(E) a(E) e^{-a(E)x} dE \over \int \varphi(E) dE = \alpha(x) dx.$$

Les intégrations portent sur l'intervalle qui délimite la raie d'émission. Nous

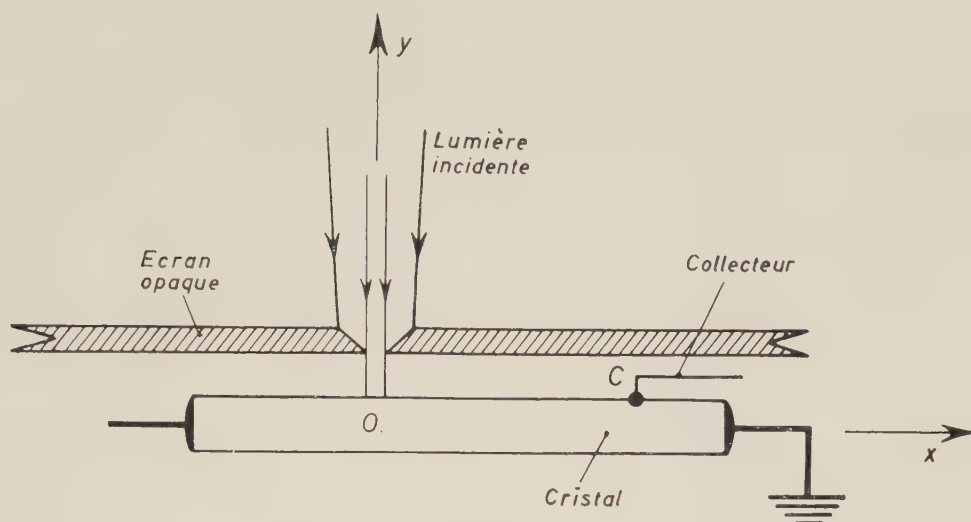


Fig. 7.

définissons ainsi une fonction d'absorption $\alpha(x)$ dont nous allons prédéterminer la loi de décroissance en x .

2

SPECTRES D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION

Le spectre d'émission des cristaux étudiés ci-dessous a été déterminé à l'aide d'un spectrographe PERKIN-ELMER. Le cristal est excité optiquement en lumière visible et ultraviolette. La lumière infrarouge est soigneusement éliminée du spectre incident par un filtre dont l'atténuation est voisine de 10^{-7} dans la bande d'émission du cristal (1). La bande d'absorption de ce filtre est représentée *figure 8*. La transmission résiduelle au delà de $1,4 \mu$ est éliminée par interposition d'une cuve à eau. Le cristal est excité sur une grande partie de sa surface. L'injection est localisée près de la surface, mais la diffusion tend à répartir uniformément la densité des porteurs (*fig. 9*). En régime permanent, l'équation qui décrit la diffusion des paires qui se recombinent avec émission de photons, s'écrit :

$$\frac{n}{\tau_n} - rn^2 - D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0.$$

I est la densité linéaire au voisinage de la surface. La solution de cette équation est élémentaire, si l'on suppose le cristal semi-infini :

$$n(x) = \frac{6Ae^{-x/L_n}}{r\tau_n \left(A - e^{-x/L_n} \right)^2}$$

avec :

$$A = \frac{\left(\frac{1}{2\tau_n} + \frac{1}{3} rI \right)^{1,2} + (2\tau_n)^{-1,2}}{\left(\frac{1}{2\tau_n} + \frac{1}{3} rI \right)^{1/2} (2\tau_n)^{-1/2}}, \quad L_n = (D_n \tau_n)^{1/2}.$$

(1) Nous avons accolé deux filtres fabriqués par Saint-Gobain, du type « anticalorique » : ON 20 (6 mm d'épaisseur) et PB 444 (3 mm d'épaisseur).

Pratiquement, la densité peut être considérée comme uniforme si $d \ll L$. On a choisi $d = 0,59$ mm avec un cristal dans lequel L_n est voisin de 2 mm.

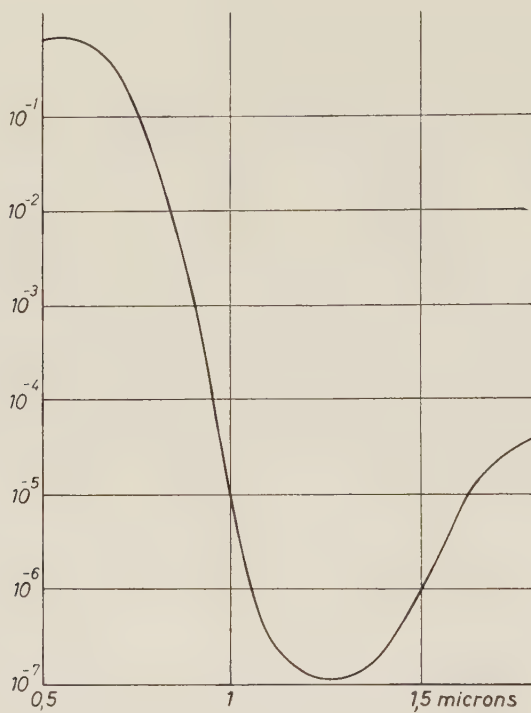


Fig. 8

Le coefficient de réflexion varie très peu dans la région d'émission. Le cristal se

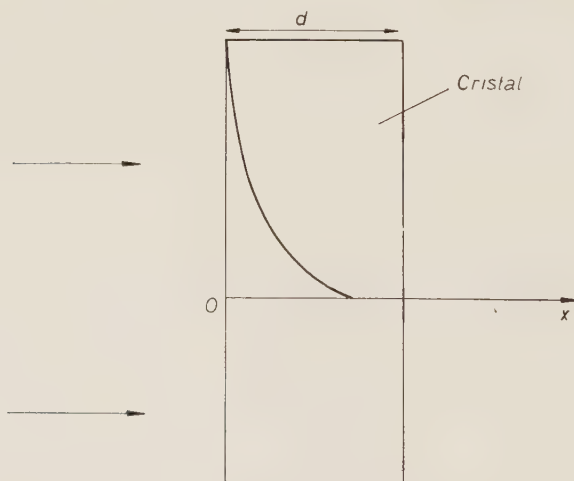


Fig. 9

comporte comme une source homogène, et on peut considérer que l'intensité de la raie est proportionnelle à l'intensité de l'émission (fig. 10, courbe φ).

L'absorption a été également relevée dans la même région du spectre avec un échantillon de 5,03 mm d'épaisseur. La courbe obtenue (*fig. 10*, courbe *a*) coïncide avec celle que l'on peut déduire de la littérature [5, 10].

Le maximum d'intensité de l'émission se situe à 1,075 eV, mais dans cette région, l'absorption est très faible. Sur la *figure 10*, on a représenté également le produit $a\varphi$

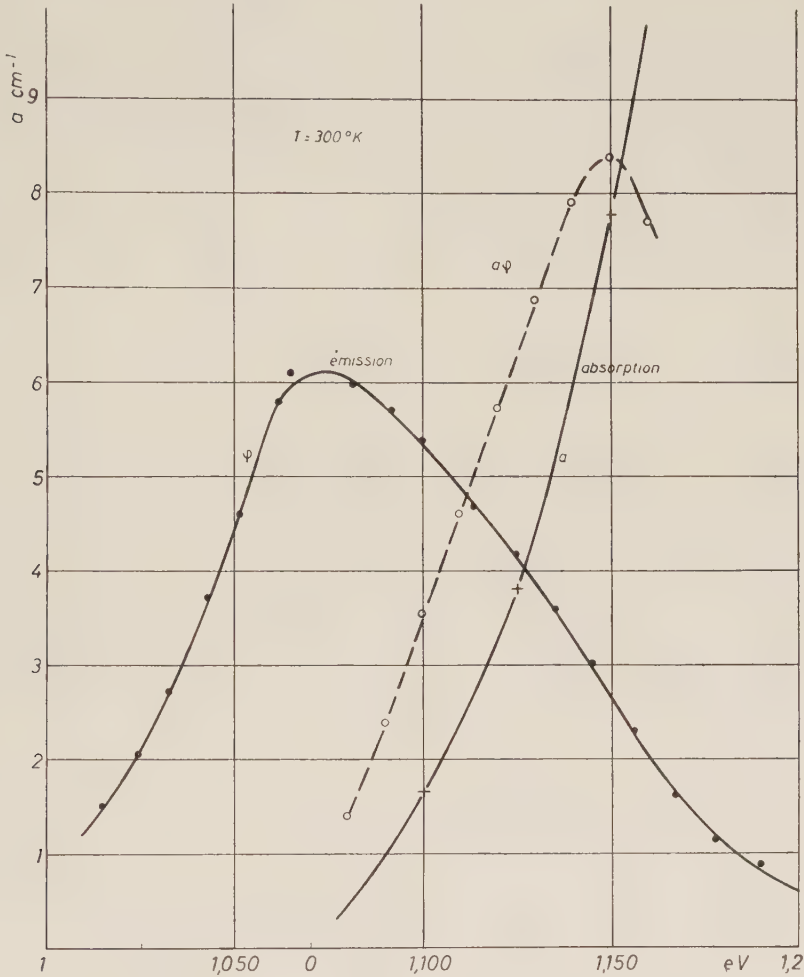


Fig. 10

en fonction de l'énergie. Il passe par un maximum vers 1,150 eV où le coefficient d'absorption est voisin de 8. Pour déterminer l'allure de la variation de $\alpha(x)$ en fonction de x , nous attribuons à $a(E)$ et $\varphi(E)$ des expressions mathématiques simples dans la région utile. Au voisinage du seuil E_0 , l'absorption varie comme $(E - E_0)^{3/2}$:

$$a(E) = \alpha (E - E_0)^{3/2}.$$

Comme l'absorption s'annule au voisinage du maximum d'émission, nous remplaçons la branche droite du spectre d'émission par une loi de la forme :

$$\varphi(E) = e^{-\beta(E-E_0)^{3/2}}.$$

Il suffira que l'accord soit bon dans l'intervalle où $a\varphi$ est appréciable et où le coefficient d'absorption est faible. Il en est ainsi, si l'on prend :

$$E_0 = 1,073 \text{ eV}, \quad \alpha = 380, \quad \beta = 44,5.$$

On a alors, en prenant E_0 comme origine des énergies, d'après (8) :

$$\alpha(x) = \frac{\int_0^\infty \alpha E^{3/2} e^{-\beta E^{3/2} - \alpha E^{3/2} x} dE}{\int_0^\infty \varphi(E) dE}.$$

Le changement de variable $\alpha E^{3/2} = U$ ramène l'intégrale du numérateur au calcul de l'image de LAPLACE de la fonction $U^{2/3} e^{-\frac{\beta}{\alpha} U}$, d'où :

$$(9) \quad \alpha(x) = \frac{2}{3} \frac{\Gamma\left(\frac{5}{3}\right)}{\alpha^{2/3} \left(x + \frac{\beta}{\alpha}\right)^{5/3}} \frac{1}{\int_0^\infty \varphi(E) dE}$$

$\alpha(x)$ est réduit au tiers de sa valeur sur une distance de :

$$\frac{\beta}{\alpha} = 8,5 \text{ cm.}$$

On doit donc s'attendre à observer des phénomènes d'absorption sur de grandes distances. Comme les échantillons utilisés ne dépassent pas 2 à 3 cm de longueur, on pourra considérer $\alpha(x)$ comme une constante.

Il nous reste à déterminer l'intensité de l'absorption, c'est-à-dire l'ordre de grandeur de la densité qui apparaît. Si la densité qui émet est de M paires électron-trou/cm³, l'intensité de l'émission par unité de temps et par unité de volume sera égale à :

$$rM^2,$$

$\int_0^\infty \varphi(E) dE$ est de l'ordre de la largeur de la raie d'émission, ΔE . Le maximum d'absorption se produit au bout d'un temps qui est de l'ordre de $T = \frac{1}{rM}$. Il est donc de l'ordre de :

$$\frac{rM^2}{\Delta E} \frac{1}{rM} \frac{2}{3} \frac{\Gamma\left(\frac{5}{3}\right)}{\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{2/3}} = \frac{2}{3} \frac{\Gamma\left(\frac{5}{3}\right)}{\beta^{2/3} \Delta E} \frac{M}{\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)} \quad \left(x \ll \frac{\beta}{\alpha}\right).$$

En une dimension, si la région émissive s'étend sur une distance ε , le maximum de densité absorbée sera de l'ordre de :

$$\frac{2}{3} \frac{\Gamma\left(\frac{5}{3}\right)}{\beta^{2/3} \Delta E} \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{\varepsilon} M \cong 0,6 \frac{\varepsilon}{\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)} M,$$

puisque $\Delta E \cong 0,1 \text{ eV}$. Avec $\varepsilon = 0,05 \text{ cm}$, $\frac{\beta}{\alpha} = 8,5 \text{ cm}$, on trouve $3,5 \cdot 10^{-3} M$, ce qui est facilement mesurable lorsque $M \gg p_0$.

Remarquons que, dans ce qui précède, nous n'avons pas tenu compte des réflexions intérieures sur la face du cristal qui équivalent à un effet d'intégration par rapport à x . L'intensité réelle est donc supérieure à $3,5 \cdot 10^{-3} M$.

3 EFFET TRANSITOIRE : PRINCIPE DE L'EXPÉRIENCE

Il résulte de ce qui précède que, si nous créons en O (*fig. 7*) une forte densité de porteurs pendant un temps très court, la mesure en fonction du temps de la densité qui apparaît au point C par absorption et la connaissance de la densité en O à l'instant initial, nous permettront d'atteindre la probabilité de transition r . En C, on observera le produit de composition de la loi d'émission par la loi de recombinaison. En fait, l'expérience est plus compliquée, à cause de la diffusion libre des porteurs injectés en O qui atteignent C au bout d'un certain temps. Toutefois, si le décalage dans le temps des deux phénomènes est suffisant, on pourra les considérer comme indépendants et les étudier séparément.

Le succès de l'expérience exige donc :

— un niveau d'injection élevé (supérieur à la densité des porteurs majoritaires à l'équilibre, p_0);

— une durée de vie en volume des porteurs minoritaires élevée, afin de séparer la diffusion de l'effet de luminescence;

— une vitesse de recombinaison en surface aussi faible que possible.

Ces conditions sont remplies dans le cas d'un cristal très pur (10^{13} atomes d'impuretés par centimètre cube), soigneusement poli et excité optiquement. En effet, l'injection par une jonction émettrice polarisée dans le sens direct est inefficace, à cause de la valeur élevée de la résistance directe. On serait conduit à utiliser des impulsions brèves de plusieurs centaines de volts. L'expérience montre qu'il se produit alors une altération des propriétés du cristal, qui se traduit par une réduction importante de la durée de vie en volume.

L'excitation optique ne présente pas ces inconvénients, et l'étude de la photoconductivité a montré que le niveau atteint peut être de l'ordre de cinquante à cent fois la densité d'équilibre p_0 .

On observe la densité d'électrons en C à l'aide d'un collecteur, constitué d'un alliage silicium-or antimonié.

4 CALCUL DU PHÉNOMÈNE TRANSITOIRE

En O, (*fig. 7*), on injecte à l'instant 0 une densité de paire $\frac{I}{S} \gg p_0$, I est le nombre de porteurs injectés par unité de longueur, S la section de l'échantillon. On se place dans les conditions où l'on peut admettre que la densité est uniforme dans un volume délimité par la largeur de la fente et la section S du cristal. Pour cela, l'épaisseur d est réduite à moins de 1 mm, et la lumière visible est supprimée du spectre d'excitation à l'aide d'un filtre en silicium de 0,1 mm d'épaisseur.

La densité locale I se recombine et s'étale par diffusion. En toute rigueur, la densité d'électrons n à l'instant t en un point voisin de O , est solution de l'équation de conservation :

$$(10) \quad \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{rn^2}{S} - \frac{n}{\tau_n} + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + IU(x) \delta(t).$$

$U(x)$ est la fonction qui vaut 1 dans la région de la fente, 0 ailleurs. Nous désignerons par ε la largeur de la fente.

La résolution complète de cette équation non linéaire est très difficile. Comme nous ne nous intéressons qu'au phénomène d'émission décrit par le terme $-rn^2$, nous allons chercher à réduire le second membre de (10) à ce terme unique.

Si I est assez grand, l'émission s'effectue en un temps faible par rapport à τ_n . Nous négligerons donc $\frac{n}{\tau_n}$ par rapport à $\frac{\partial n}{\partial t}$. Dans la même hypothèse, nous pourrions négliger le terme de diffusion, si la densité I à l'instant initial est assez étalée. Supposons d'abord la fente très fine, l'équation :

$$(11) \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \varepsilon I \delta(x, t)$$

admet la solution élémentaire $\varepsilon I (4\pi D_n t)^{-1/2} e^{-\frac{x^2}{4D_n t}}$ qui décrit l'étalement au cours du temps de la densité initiale $\varepsilon I \delta(x)$. Si la fente a une certaine largeur ε , nous pouvons continuer à écrire la solution de (11) sous la même forme :

$$\varepsilon I [4\pi D_n(t_0 + t)]^{-1/2} e^{-\frac{x^2}{4\pi D_n(t_0 + t)}},$$

le paramètre t_0 étant tel que l'étalement moyen pour $t = 0$ soit précisément ε , c'est-à-dire :

$$\varepsilon \simeq 3 (D_n t_0)^{1/2}.$$

Si le maximum de l'émission à l'endroit du collecteur C se produit à l'instant t_1 tel que $3 [D_n(t_0 + t_1)]^{1/2}$ soit encore de l'ordre de ε , on pourra admettre dans (10) que le terme de recombinaison radiative est largement prépondérant pour $t \leq t_1$. Nous verrons que $t_1 \simeq 10^{-5}$ s pour $\varepsilon \simeq 0,5$ mm, $t_0 = 10^{-5}$ et :

$$\left(\frac{t_0 + t}{t_0}\right)^{1/2} = 1,4.$$

Si la diffusion intervenait seule la densité ne serait donc réduite que de 30 % à l'instant t_1 . Or r n'est défini qu'à un coefficient de l'ordre de 5 près, et sa mesure fait intervenir proportionnellement $\frac{1}{I}$. Il n'y aura donc pas lieu de tenir compte de la diffusion dans ce qui suit. Pour $t \leq t_1$, nous écrivons que la solution de l'équation (10) :

$$(12) \quad n(t) = \frac{I}{1 + \frac{t}{T}}$$

avec :

$$T = \frac{S}{rI}.$$

Forme du phénomène en C. — La densité de porteurs au point C croît pendant l'émission, et décroît ensuite avec une constante de temps τ_c qui est la durée de vie des porteurs minoritaires dans le voisinage immédiat du collecteur. En effet, les propriétés du cristal sont légèrement modifiées dans cette région pendant la fabrication du collecteur, conduisant à une valeur $\tau_c \ll \tau_n$. Ceci est une circonstance favorable, puisqu'elle permet une bonne séparation du phénomène. La densité n_1 au point C répond à l'équation :

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{n_1}{\tau_c} + \frac{r\mathfrak{A}(x)}{S} \int_{-\infty}^{+\infty} n^2(x, t) dx.$$

Nous avons négligé la diffusion, car ainsi que nous l'avons montré au paragraphe 2, la fonction $\mathfrak{A}(x)$ est pratiquement constante. Lorsque n est donné par (12) :

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{n_1}{\tau_c} + \frac{r \varepsilon I^2 \mathfrak{A}(x)}{S \left(1 + \frac{t}{T}\right)^2}.$$

La solution de cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$(13) \quad n_1(t) = \frac{r}{S} \varepsilon I^2 \mathfrak{A}(x) e^{-\frac{t}{\tau_c}} \int_0^t \frac{e^{\frac{\theta}{\tau_c}}}{\left(1 + \frac{\theta}{T}\right)^2} d\theta.$$

Cette fonction est équivalente à :

$$\frac{r \varepsilon I^2}{S} \mathfrak{A}(x) t$$

lorsque t est petit. Elle passe par un maximum, et décroît ensuite exponentiellement avec la constante de temps τ_c . Dans le cas général, on ne peut calculer l'instant du maximum t_1 que par une méthode numérique. Toutefois, si $T \ll \tau_c$, on aura aussi $t_1 \ll \tau_c$, et :

$$\int_0^t \frac{e^{\frac{\theta}{\tau_c}}}{\left(1 + \frac{\theta}{T}\right)^2} d\theta \simeq \frac{t}{1 + \frac{t}{T}} \quad \text{pour} \quad t \ll \tau_c.$$

On pourra se contenter de remplacer (13) par :

$$(14) \quad n_1(t) \simeq \frac{I^2 t e^{-\frac{t}{\tau_c}}}{1 + \frac{t}{T}},$$

à un coefficient numérique près (*fig. 11*). La recherche du maximum de (13) conduit alors à :

$$t_1 = -\frac{T}{2} + (\tau_c T)^{1/2} \left(1 + \frac{T}{4\tau_c}\right)^{1/2}$$

et, dans l'approximation précédente :

$$(15) \quad t_1 \simeq (\tau_c T)^{1/2} - \frac{T}{2}.$$

La valeur correspondante du maximum de (13) est alors :

$$\begin{aligned} n_1 &= I^2 T \left(1 - \frac{t_1}{\tau_c}\right) e^{-\frac{t_1}{\tau_c}}, \\ &\simeq BI, \end{aligned}$$

où B est une constante. Pratiquement, on mesure V_1 proportionnel à n_1 , donc à I :

$$V = \alpha I.$$

La connaissance de I et t_1 permet, d'après (15), de calculer T, d'où r.

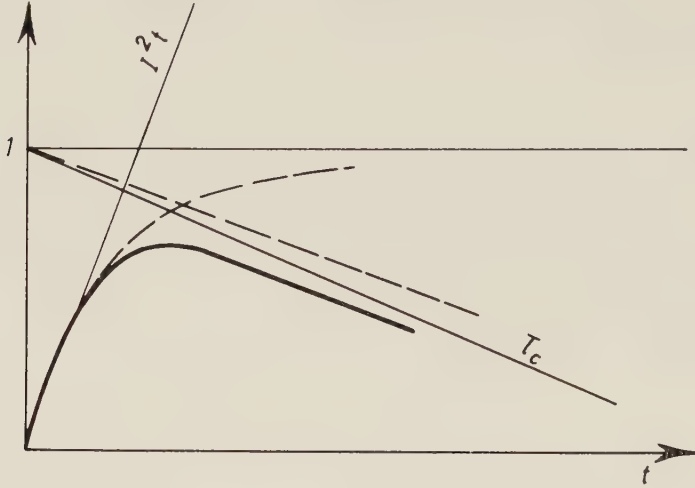


Fig. 11

A la densité d'électrons n_1 , il faut ajouter les électrons de diffusion, dont la densité n_2 est donnée par :

$$n_2(x, t) = I' (4 \pi D_n t)^{-1/2} e^{-\frac{x^2}{4 D_n t} - \frac{t}{\tau_n}},$$

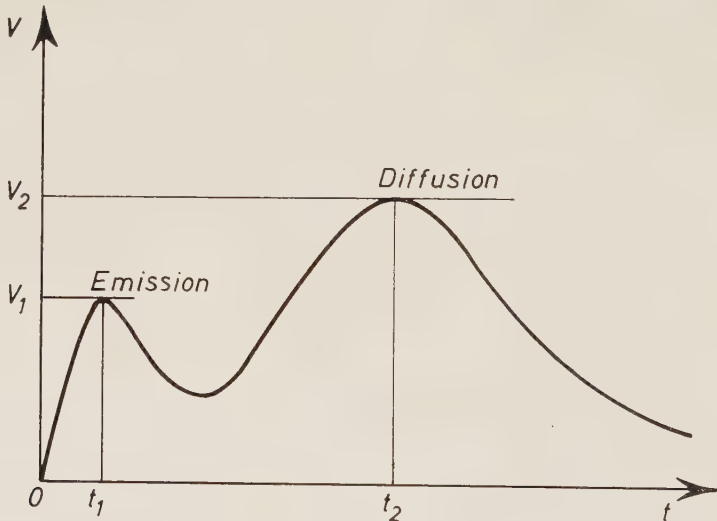


Fig. 12

$I' \neq I$, car n_2 est la solution de l'équation (10) lorsque t est grand, laquelle ne dépend pas linéairement de I. Si τ_n est assez grand, n_2 présente un maximum à un instant t_2 beaucoup plus grand que t_1 : les deux phénomènes se séparent dans le temps (*fig. 12*). On peut d'ailleurs atténuer le signal dû aux électrons de diffusion par un champ électrique antagoniste de l'ordre d'une fraction de volt/centimètre.

5 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. MONTAGE DU CRISTAL

L'échantillon de silicium de dimensions $0,72 \times 5,4 \times 19$ mm, est découpé dans un monocristal très pur de type P, dont la résistivité est de $1\,100\ \Omega \times \text{cm}$, correspondant à une densité de porteurs majoritaires :

$$p_0 \cong 5 \cdot 10^{12} \text{ trous/cm}^3.$$

Il est ensuite poli mécaniquement, puis attaqué chimiquement par la solution classique CP⁴ pendant 30 s, et, enfin, lavé plusieurs heures à l'eau désionisée bouillante.

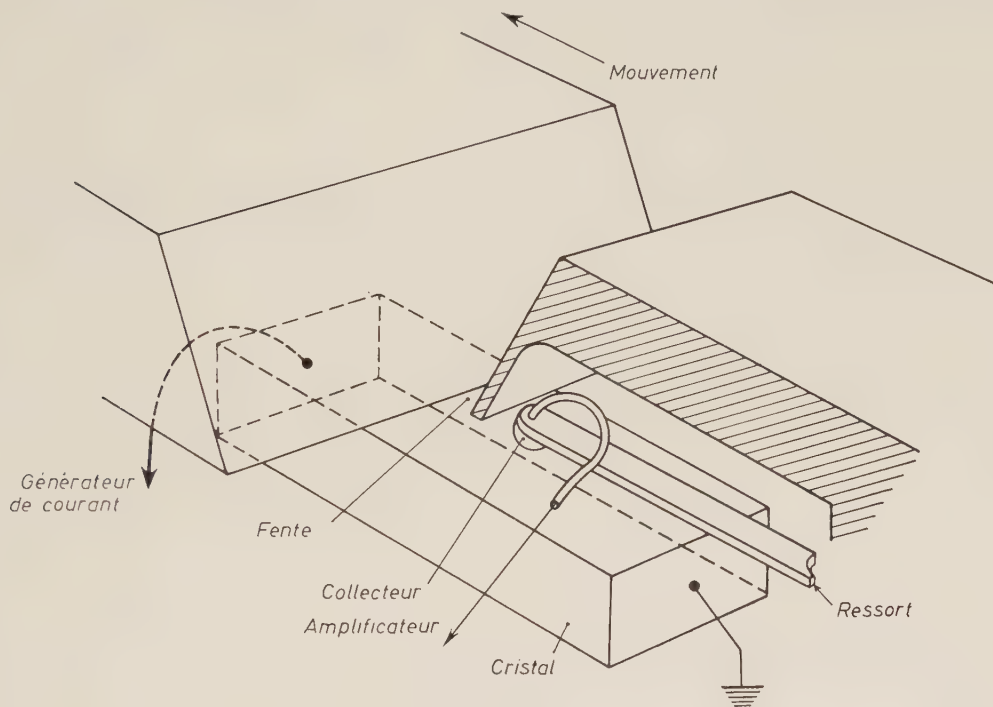


Fig. 13

Ces traitements sont destinés à abaisser la vitesse de recombinaison en surface. On dépose alors du nickel par électrolyse sur les deux faces terminales, et l'on soude deux connexions d'or ou de cuivre à l'aide de l'alliage eutectique indium-étain. Les contacts ainsi réalisés sont parfaitement ohmiques.

Le cristal est monté sur un support isolant, optiquement noirci, pour éliminer les effets de lumière parasite. La *figure 13* représente le principe de montage du collecteur et du système de fente. Les deux pièces isolantes constituant la fente sont recouvertes d'une lame métallique de 0,1 mm d'épaisseur. Elles sont rendues solidaires pour maintenir constante la largeur de la fente, réglable de 0 à 5 mm. L'ensemble peut se déplacer par rapport au cristal en agissant sur une vis de commande munie d'un tambour gradué. Le collecteur, logé sous l'une des pièces de la fente, est constitué d'une boule d'or de 100 à 300 μ de diamètre qu'une lame d'acier appuie vigoureusement contre le cristal. Le contact ainsi constitué est ensuite formé par une décharge électrique (quelques μF sous 500 V). Le diamètre du contact formé est de l'ordre de 50 μ . On a également utilisé des

collecteurs alliés, obtenus par une technique de « thermo-compression ». La *figure 14* montre le principe de l'appareil utilisé : une pression mécanique appuie la boule d'or

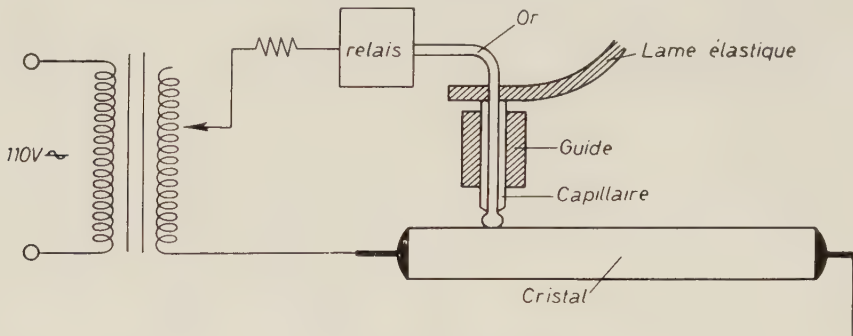


Fig. 14

sur le cristal par l'intermédiaire d'un tube capillaire. Au moment où l'alliage se forme, le courant dans le circuit augmente spontanément et fait disjoncter le relais. L'expérience s'effectue en atmosphère d'hydrogène ou d'azote sec. Cette méthode, plus délicate que la précédente, a l'avantage de donner un collecteur plus stable.

6

AMPLIFICATEUR ADAPTEUR

Les signaux qui apparaissent sur le collecteur sont envoyés à l'entrée d'un étage

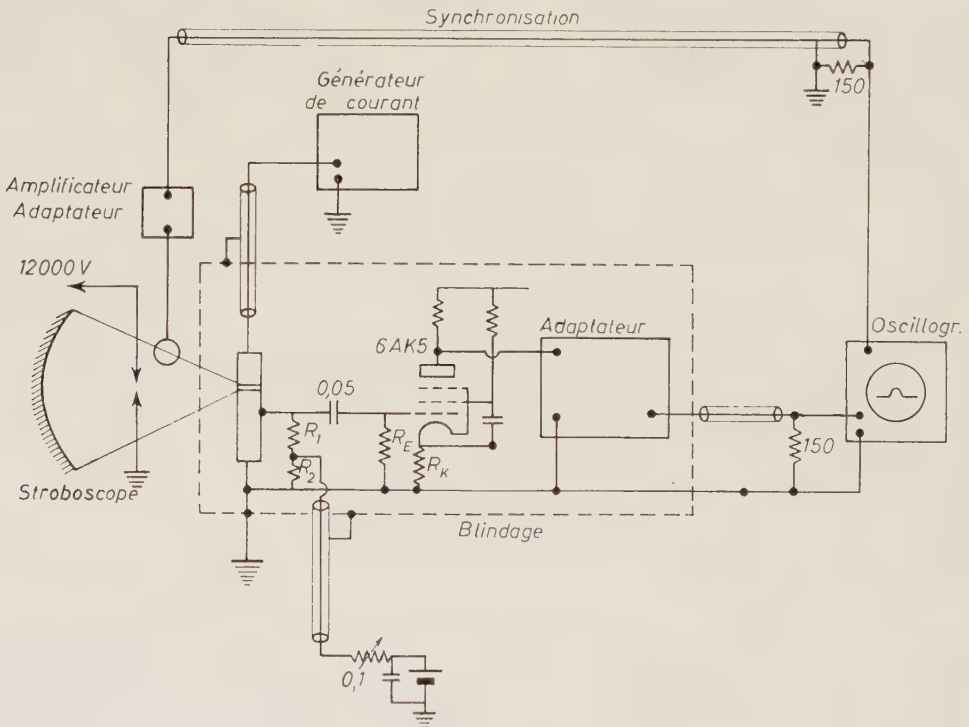


Fig. 15

amplificateur à faible gain (environ 5). Celui-ci attaque un étage de puissance dont l'impé-

dance d'entrée est réduite à 50 000 Ω . Le signal est recueilli sur la cathode de ce dernier par un câble coaxial de 105 Ω , fermé sur son impédance itérative. La bande passante de l'ensemble est supérieure à 10 Mc/s.

La figure 15 donne le schéma d'ensemble de l'installation.

7

MESURE DE I

On peut mesurer la densité injectée à l'instant 0 par la variation de conductivité du cristal qui en résulte. Le courant qui traverse l'échantillon pendant cette mesure doit

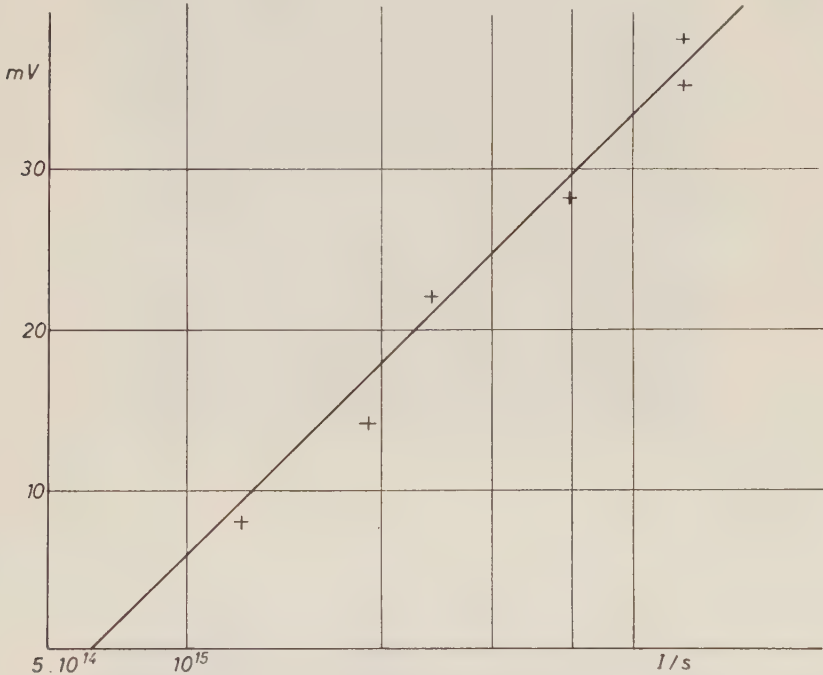


Fig. 16.

être faible, afin que le champ qui en résulte ne perturbe pas les phénomènes observés. Il en est ainsi à la distance x de la fente, si :

$$E \ll \frac{kT}{qx}$$

En raison de la forte modulation de conductivité, il faut utiliser une formule complète pour calculer le rapport $\frac{I}{p_0}$. Référons-nous à la figure 3, chapitre premier, si l est la longueur de l'échantillon, ε la largeur de la fente, on établit aussitôt que :

$$\frac{I}{p_0} = \frac{V_M}{R i_0} \frac{l}{\varepsilon} \frac{1}{1 - \frac{V_M}{r_0 i_0} \cdot \frac{l}{\varepsilon}}$$

Dans la région utile de variations de V_1 , on vérifie que V_1 varie proportionnellement à I (fig. 16). Au maximum de concentration de l'image de l'éclair fourni par le générateur décrit au chapitre premier, paragraphe 6, la densité injectée est de l'ordre de quelques $10^{15}/\text{cm}^3$.

RÉSULTATS

Nous avons effectué un certain nombre de mesures sur des cristaux de silicium de type P de deux résistivités différentes : $1\,100\ \Omega \times \text{cm}$ et $4\,700\ \Omega \times \text{cm}$. On peut admettre que la seule impureté présente est le bore au taux de $5 \cdot 10^{12}$ et $2 \cdot 10^{12}$ atomes par centimètre cube respectivement. Nous décrirons brièvement la marche suivie dans un cas, et nous indiquerons la dispersion des résultats obtenus. Dans un échantillon du premier type, on a choisi $x = 0,46\ \text{cm}$. La *figure 17* est une photographie des oscillo-

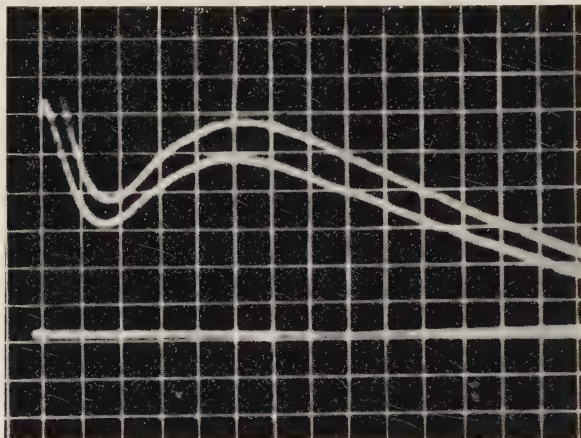


Fig. 17 a

grammes obtenus. Sur la *figure 17 a*, on voit l'absorption et la diffusion qui ont des amplitudes comparables, à la distance choisie; *figure 17 b* : on a établi un champ pour

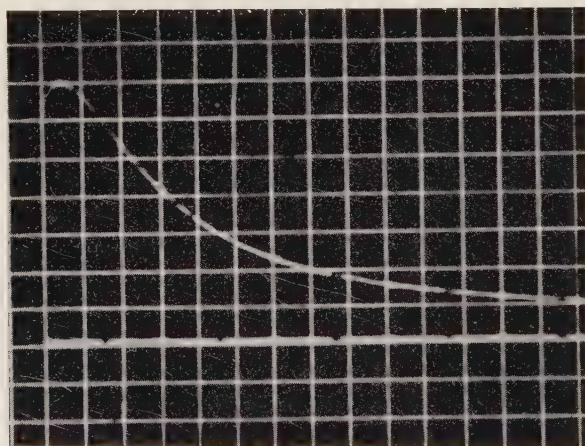


Fig. 17 b

séparer l'absorption. On peut alors mesurer τ_c . Cette mesure, effectuée pour plusieurs valeurs de l'intensité (*fig. 18*), conduit à :

$$\tau_c = 136\ \mu\text{s}.$$

Figure 17 c : on a augmenté la vitesse de balayage de l'oscillographe pour mesurer

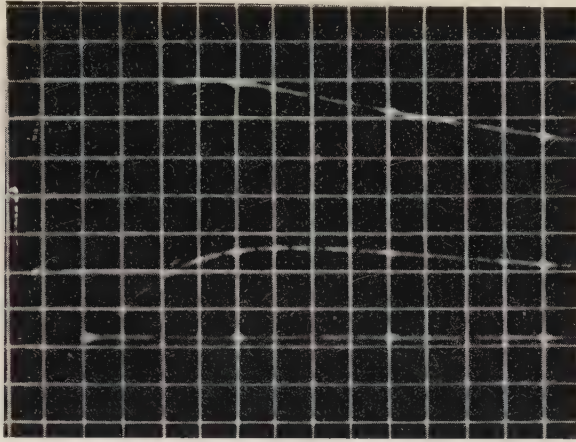


Fig. 17 c

à la fois V_1 et t_1 lorsque I varie. t_1 varie entre 10 et 20 μs . Avec $\frac{1}{\alpha} = 1,3 \cdot 10^{14}/mV$, on trouve $T = 2,5 \mu s$ pour $\frac{I}{S} = 5,5 \cdot 10^{15}$, d'où $r \simeq 9 \cdot 10^{-11}$.

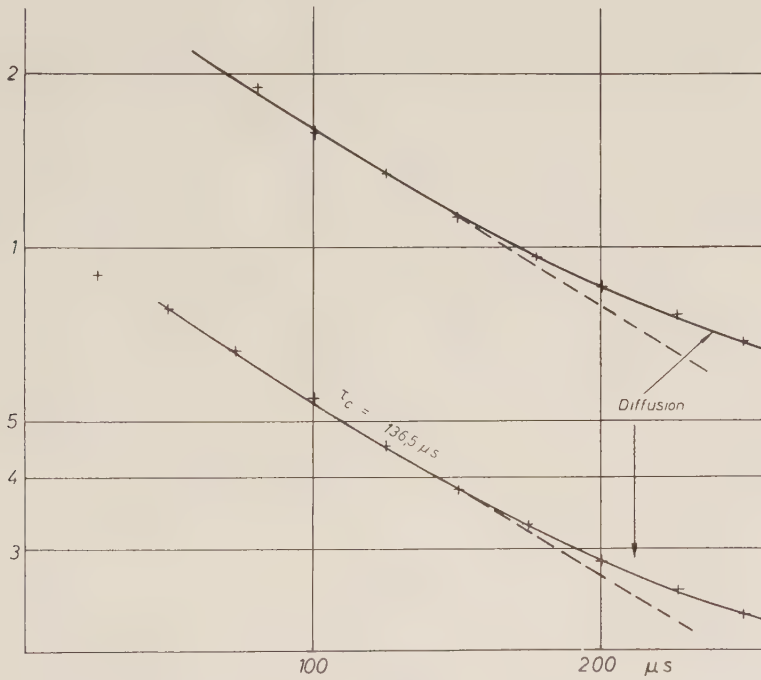


Fig. 18

DISCUSSION.

Les résultats obtenus avec quatre échantillons différents sont compris entre $5 \cdot 10^{-11}$ et $5 \cdot 10^{-10}$. L'accord avec la valeur théorique, voisine de 10^{-11} , est satisfaisant. En effet, le calcul théorique de r fait intervenir la forme de la bande d'absorption au

voisinage du seuil, laquelle peut dépendre de l'échantillon considéré. D'autre part, n' qui a été calculé à 300 °K, varie d'un coefficient 4 pour une variation de T de 25°. Il est difficile d'apprécier l'erreur commise dans la méthode précédente, la principale source d'erreur résidant dans la mesure de la densité de paires injectées à l'instant 0. En effet, nous avons admis que l'injection est uniforme sur l'épaisseur d de l'échantillon, ce qui conduit à sous-estimer la densité effective I à l'instant 0. Toutefois, l'utilisation d'un filtre en silicium de 0,1 d'épaisseur n'atténue les signaux observés en l'absence de filtre que d'un coefficient de l'ordre de 3 ou 4. Les porteurs créés très près de la surface par les radiations visibles se recombinent aussitôt et ne jouent aucun rôle. Par contre, l'interposition du filtre déjà utilisé au paragraphe 2, atténue très fortement les phénomènes. En outre, le rapport $\frac{V_1}{V_2}$ (*fig. 12*) est augmenté, ce qui montre qu'il n'y a aucun effet dû à la lumière diffusée.

9

INTERPRÉTATION

McFARLANE et ROBERTS [11] ont montré qu'une analyse précise de la forme du spectre d'absorption du germanium au voisinage du bas de la bande de conduction, permet de séparer en énergie les différents types de transition qui peuvent se produire pendant l'absorption. Une étude analogue n'a pas encore été présentée, dans le cas du silicium, jusqu'à ce jour. Il est permis de penser qu'elle aboutirait à des conclusions semblables.

L'expérience présentée ici résulte de l'addition des différents processus d'absorption lorsque la lumière excitatrice est la lumière de recombinaison du cristal lui-même. Étant donné la valeur apparemment élevée du rendement optique de cette opération (un « étalonnage » du collecteur a permis de montrer que la densité qui apparaît par absorption à quelques millimètres est de l'ordre de 1 % de la densité qui émet) et la position relative des bandes d'émission et d'absorption (*fig. 8*), on peut penser que les transitions indirectes avec émission ou absorption simultanée d'un phonon et les transitions où interviennent les excitons sont prédominantes. L'expérience présente ne permet pas de conclure. Une expérience complémentaire serait nécessaire, ou un calcul soigné des sections efficaces correspondant aux différents types de transition possible.

DIFFUSION DES EXCITONS

Au chapitre II, nous ne nous sommes pas préoccupés de l'onde de diffusion qui apparaît sur le collecteur après le maximum d'émission, et présente, elle-même, un maximum à un instant $t_2 \gg t_1$ (fig. 12). Une analyse précise de la forme de l'onde observée permettrait d'obtenir des renseignements sur la nature et les propriétés des particules qui diffusent. Mais, alors, l'effet d'émission se présente comme un phénomène parasite, susceptible d'introduire des erreurs importantes. Nous devons rechercher les conditions dans lesquelles la diffusion apparaîtra seule sur l'écran de l'oscillographe. Il résulte des considérations développées au chapitre II qu'il en est ainsi si la densité des électrons injectés est faible par rapport à la densité d'équilibre p_0 . Les termes en n^2 disparaissent de l'équation de conservation (10). Conservant le mode d'excitation optique utilisé jusqu'ici, nous devons réduire considérablement l'intensité du faisceau incident. Pour cette raison, et pour d'autres raisons justifiées ci-dessous, nous avons substitué au générateur d'éclairs une source de lumière continue d'une centaine de watts. En outre, les cristaux étudiés contiennent une concentration d'impuretés beaucoup plus élevée que celle qui a été considérée jusqu'ici. D'autre part, les effets de surface peuvent introduire des perturbations importantes dans la répartition de la densité électronique le long du spécimen. Il sera bon que la méthode de mesure élimine le paramètre s .

Nous allons montrer que dans ces conditions, l'expérience permet de séparer, du moins en principe, la contribution des *excitons* à la diffusion, en mettant à profit la propriété du doublet électron-trou en interaction coulombienne, de n'être soumis à aucune force dans un champ électrique.

Auparavant, rappelons brièvement les caractères essentiels du problème de l'exciton.

1

GÉNÉRALITÉS

Dans un cristal semi-conducteur, la plus faible excitation possible correspond au passage d'un électron du sommet de la bande de valence au bas de la bande de conduction. Dans le silicium, ce « seuil d'énergie » est très proche de 1,15 eV à la température ordinaire. Toutefois, la théorie quantique des états d'énergie de l'électron dans les solides isolants et semi-conducteurs a montré qu'il existe un spectre d'états intermédiaires dont la limite (ou continuum) se confond précisément avec le bas de la bande de conduction.

Dans ces états discrets, appelés « excitons », l'électron n'est pas complètement libre, mais reste en interaction coulombienne avec le trou qu'il libère dans la bande de valence. Un tel système électron-trou liés, a la possibilité de se déplacer dans le cristal.

Le premier traitement moderne des interactions électroniques dans les solides est dû à FRENKEL [12]. Pour décrire l'état d'excitation du cristal, FRENKEL utilisait des combinaisons linéaires des fonctions d'ondes de l'état de base et de l'état excité de l'atome *isolé*. Ce modèle qui néglige les interactions entre les atomes du cristal suffit à faire apparaître l'existence d'états excités dans lesquels l'électron n'est pas complètement libre.

Perfectionnant le modèle de FRENKEL, WANNIER [13] a défini un nouvel ensemble de fonctions orthogonales construites à partir des fonctions de BLOCH, et centrées sur les sites du réseau cristallin. Dans cette nouvelle représentation, le calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien entre les fonctions d'onde à deux électrons se simplifie et conduit, pour l'exciton, à une expression dans laquelle ne figurent plus que l'énergie cinétique de l'électron et du trou et le potentiel coulombien (§ 2). Cette approximation revient à attribuer à l'électron et au trou des « masses effectives » plus faibles que la masse de l'électron, pour décrire l'effet du potentiel périodique du réseau. Elle conduit à représenter les états excitons par un spectre hydrogéné. Parfaitement justifiée dans le germanium et le silicium, elle a été plus récemment développée par DRESSELHAUS [14].

Au point de vue expérimental, un certain nombre de raies dans les spectres d'absorption de CuO_2 , CdS [15] et HgI [16] ont pu être attribuées aux excitons. Dans le cas du germanium, nous avons déjà cité les travaux de McFARLANE et ROBERTS [11]. Un travail analogue sur le silicium est en cours de publication.

Notations utilisées dans le chapitre III.

q	Charge de l'électron.
$\hbar$	quotient par 2π de la constante de Planck.
m	Masse de l'électron.
m_e, m_t	Masse effective de l'électron, du trou.
$\vec{r}_e, \vec{r}_t$	Coordonnée de l'électron, du trou.
$\vec{k}_e, \vec{k}_t$	Vecteur impulsion de l'électron, du trou.
N_d, N_a	Densité des donneurs, des accepteurs.
E_d, E_a	Énergie d'activation des donneurs, des accepteurs.
E_ϵ (ou E_{ϵ_0})	Énergie de liaison de l'exciton.
N_0, N_v, N_ϵ . .	Ordre de dégénérescence de la bande de conduction, de valence, d'excitons.
$\mathcal{K}$	Constante diélectrique.
n_0, p_0, ϵ_0 . .	Densité à l'équilibre des électrons, des trous, des excitons.
n, p, ϵ	Densité hors d'équilibre des électrons, des trous, des excitons.
D_n, D_p, D_ϵ . .	Coefficient de diffusion des électrons, des trous, des excitons.
I_n, I_p	Courant transporté par les électrons, les trous.
σ_n, σ_p	Conductivité due aux électrons, aux trous.
E	Champ électrique d'entraînement.

2 ÉNERGIE DE LIAISON DU NIVEAU FONDAMENTAL

L'approximation de la masse effective permet de prévoir l'énergie de liaison du niveau fondamental à partir des résultats de la résonance cyclotron [17]. L'hamiltonien de l'exciton sous la forme la plus simple s'écrit :

$$H_{\epsilon} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_e}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_l} \nabla_{r_l}^2 - \frac{e^2}{\hbar |\vec{r}_e - \vec{r}_l|}.$$

Nous avons assimilé la bande de valence à une bande unique, pour laquelle la masse effective m_l est voisine de celle des trous lourds. Cette approximation est légitime, car elle conduit à des résultats satisfaisants dans le calcul de l'énergie d'activation des niveaux accepteurs. La bande de conduction présente six minimums équivalents dans les directions (1, 0, 0). Au voisinage de ces minimums, l'énergie est une fonction quadratique du vecteur d'onde qui peut être exprimée avec deux coefficients seulement, si les axes de coordonnées sont convenablement choisis :

- la masse effective longitudinale : m_{e_1} (selon l'axe oz);
- la masse effective transversale : m_{e_2} (selon les axes ox et oy).

On peut en tenir compte dans l'écriture de l'hamiltonien H_{ϵ} qui devient :

$$H_{\epsilon} = \frac{\hbar^2}{2m_{e_2}} (k_{e_x}^2 + k_{e_y}^2) + \frac{\hbar^2}{2m_{e_1}} k_{e_z}^2 + \frac{\hbar^2}{2m_l} k_l^2 - \frac{e^2}{\hbar |\vec{r}_e - \vec{r}_l|}.$$

Les énergies électroniques sont comptées à partir du minimum de la bande de conduction.

Effectuons le changement de système de référence défini par :

$$\begin{aligned} X &= \frac{m_{e_2} x_e + m_l x_l}{m_{e_2} + m_l}, & Y &= \frac{m_{e_2} y_e + m_l y_l}{m_{e_2} + m_l}, & Z &= \frac{m_{e_1} z_e + m_l z_l}{m_{e_1} + m_l}, \\ \vec{r} &= \vec{r}_e - \vec{r}_l, \\ \vec{K} &= -i \vec{\nabla}_{\vec{R}}, & \vec{k} &= -i \vec{\nabla}_{\vec{r}}. \end{aligned}$$

H_{ϵ} s'écrit maintenant :

$$\begin{aligned} H_{\epsilon} = & \frac{\hbar^2}{2(m_{e_2} + m_l)} (K_x^2 + K_y^2) + \frac{\hbar^2}{2(m_{e_1} + m_l)} K_z^2 \\ & + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_{e_2}} + \frac{1}{m_l} \right) (k_x^2 + k_y^2) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_{e_1}} + \frac{1}{m_l} \right) k_z^2 - \frac{e^2}{\hbar |\vec{r}|}. \end{aligned}$$

Les valeurs propres de H_{ϵ} sont de la forme :

$$E_{\epsilon} = E_{\epsilon_0} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{K_x^2 + K_y^2}{m_{e_2} + m_l} + \frac{K_z^2}{m_{e_1} + m_l} \right),$$

où E_{ϵ_0} est valeur propre de l'hamiltonien :

$$H_{\epsilon_0} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_{e_1}} + \frac{1}{m_l} \right) (k_x^2 + k_y^2) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_{e_1}} + \frac{1}{m_l} \right) k_z^2 - \frac{e^2}{\hbar |\vec{r}|}.$$

En posant :

$$\frac{1}{\mu_1} = \frac{1}{m_{e_1}} + \frac{1}{m_l}, \quad \frac{1}{\mu_2} = \frac{1}{m_{e_2}} + \frac{1}{m_l},$$

on est ramené à rechercher les valeurs propres de :

$$H_{\epsilon_0} = \frac{\hbar^2}{2\mu_2} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{\hbar^2}{2\mu_1} k_z^2 - \frac{e^2}{3|\vec{r}|},$$

H_{ϵ_0} a très exactement la même forme que l'hamiltonien de l'électron lié à un atome donneur. Nous nous intéressons uniquement à l'état de base. Dans le silicium :

$$m_{e_1} = 0,89 m, \quad m_{e_2} = 0,19 m, \quad m_l = 0,5 m.$$

A partir de ces valeurs numériques, en utilisant les résultats de la méthode variationnelle développée par KOHN et LUTTINGER [18], on trouve :

$$E_{\epsilon_0} = -0,017 \text{ eV.}$$

Le rayon de BOHR associé à l'exciton est :

$$\frac{e^2}{2\pi E_{\epsilon_0}} = 38 \text{ \AA},$$

ce qui est très supérieur à la constante du réseau du silicium (4,5 \AA). L'approximation de la masse effective se trouve ainsi justifiée.

3

POPULATION DU NIVEAU FONDAMENTAL

Les bandes de conduction et de valence ont des ordres de dégénérescence connus N_c et N_v , liés à la masse effective des trous et des électrons :

$$N_c = \left(\frac{2\pi m_e kT}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad N_v = \left(\frac{2\pi m_l kT}{\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Il est raisonnable de supposer que l'énergie cinétique de l'exciton est égale à la somme des énergies cinétiques du trou et de l'électron. Ceci conduit à attribuer à l'exciton une masse effective :

$$m_{\epsilon} = m_e + m_l$$

et un ordre de dégénérescence au niveau fondamental de l'exciton :

$$N_{\epsilon} = \left(\frac{2\pi m_{\epsilon} kT}{\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Si le cristal n'est pas dégénéré, on peut appliquer la statistique de BOLTZMANN pour calculer la population de la bande d'excitons. La probabilité de transition de l'état exciton à l'état électron et trou libres est proportionnelle à $\epsilon_0 N_c N_v$; la probabilité de la transition inverse est proportionnelle à $n_0 p_0 N_{\epsilon}$, donc :

$$\frac{\epsilon_0 N_c N_v}{n_0 p_0 N_{\epsilon}} = \exp \frac{E_{\epsilon}}{kT}.$$

Supposons toujours le cristal de type P. Les électrons sont seuls à considérer. Le rapport des densités d'excitons et d'électrons a pour valeur :

$$(16) \quad \gamma_0 = \frac{\epsilon_0}{n_0} = \frac{N_\epsilon}{N_c} \frac{p_0}{N_v} \exp \frac{E_\epsilon}{kT}.$$

A la température ordinaire, tous les accepteurs sont ionisés, $p_0 = N_a$:

$$\gamma_0 = \frac{N_\epsilon}{N_c} \frac{N_a}{N_v} \exp \frac{E_\epsilon}{kT}.$$

Il est difficile d'avoir $\frac{N_a}{N_v} > 10^{-2}$ sans être à la limite de la dégénérescence. Le facteur exponentiel est de l'ordre de 1.

A basse température, une partie des accepteurs seulement est ionisée. La « loi d'action de masse » permet de calculer la densité des porteurs majoritaires :

$$(17) \quad \frac{2 p_0 (p_0 + N_a)}{N_v (N_a - N_a - p_0)} = \exp - \frac{E_a}{kT}.$$

Le rapport $\frac{p_0}{N_v}$ sera optimal dans un domaine de température où :

$$(18) \quad N_a \ll p_0 \ll N_v.$$

Le silicium très pur contient toujours des traces de bore ($10^{+12}/\text{cm}^3$). N_a sera pratiquement négligeable si l'on choisit précisément le bore comme impureté. Le rapport $\frac{N_a}{N_v}$ peut alors dépasser 10^4 . Dans ce cas, dès que p_0 devient nettement inférieur à N_a , la formule (17) donne :

$$p_0 \simeq \left(\frac{1}{2} N_a N_v \right)^{1/2} \exp - \frac{E_a}{2 kT},$$

d'où :

$$(19) \quad \begin{aligned} \gamma_0 &= \frac{N_\epsilon}{N_c} \left(\frac{N_a}{2 N_v} \right)^{1/2} \exp \frac{E_\epsilon - \frac{1}{2} E_a}{kT}, \\ &= \left(\frac{m_e + m_i}{m_e} \right)^{3/2} \left(\frac{N_a}{2 N} \right)^{1/2} \left(\frac{m}{m_i} \right)^{3/4} \exp \frac{E_\epsilon - \frac{1}{2} E_a}{kT} \end{aligned}$$

avec :

$$N = \left(\frac{2 \pi m k T}{\hbar^2} \right)^{3/2} = 4,8 \cdot 10^{15} T^{3/2} \text{ cm}^{-3}.$$

Effectuons le calcul numérique à 100 °K avec :

$$\begin{aligned} \frac{m_e}{m} &= 0,27, & \frac{m_i}{m} &= 0,39, \\ N_a &= 5 \cdot 10^{15}, & E_a &= 0,045 \text{ eV} \\ \gamma_0 &= 6 \%. \end{aligned}$$

A très basse température, une faible fraction des accepteurs est ionisée, p_0 est du même ordre ou plus faible que N_a :

$$p_0 \simeq \frac{N_a N_v}{2 N_c} \exp - \frac{E_a}{kT}$$

et :
$$\chi_0 = \frac{N_a N}{2 N_c N_d} \exp \frac{E_\epsilon - E_a}{kT},$$

χ_0 est à nouveau très faible. Le domaine intermédiaire qui s'étend de 50° K à 100° K est le seul intéressant. Avec 10^{16} atomes d'impuretés par centimètre cube, la proportion théorique d'excitons devient de l'ordre de 10 %.

4 ROLE DES EXCITONS DANS LA DIFFUSION D'UNE EXCITATION

Les considérations précédentes nous permettent de prévoir la contribution des excitons dans la diffusion d'une onde d'excitation à travers le cristal. A l'équilibre thermique, à la température T , n_0 , p_0 et ϵ_0 sont liés par la relation (16). Imprimons, en un point du cristal, une perturbation au cours de laquelle les densités locales sont accrues respectivement de η , φ , ϵ . Dans le cas général, pour calculer les densités n , p , ϵ en un point quelconque du cristal, à l'instant t , nous devons modifier les équations qui décrivent la diffusion et la recombinaison des paires électron-trou, pour tenir compte de la diffusion des excitons et de leurs interactions avec le réseau et les électrons. Ces processus supplémentaires peuvent être caractérisés par les paramètres suivants :

- la probabilité par unité de temps de dissociation d'un exciton : $r_{\epsilon n}$;
- la probabilité par unité de temps de création d'un exciton à partir d'une paire : $r_{n\epsilon}$;
- la probabilité par unité de temps de recombinaison d'un exciton : $\frac{1}{\tau_\epsilon}$;
- le coefficient de diffusion de l'exciton : D_ϵ .

L'exciton étant électriquement neutre, le champ d'entraînement E n'exerce aucune force sur lui. A partir de là, nous pouvons calculer le nombre d'excitons qui se dissocient par unité de temps :

$$r_{\epsilon n} (\epsilon_0 + \epsilon) N_c N_v$$

et le nombre d'excitons créés à partir des paires par unité de temps :

$$r_{n\epsilon} (n_0 + n) (p_0 + p) N_\epsilon$$

n , p , ϵ sont supposés faibles par rapport aux densités à l'équilibre. En écrivant que dans le cristal au repos, les deux processus s'équilibrent :

$$r_{\epsilon n} \epsilon_0 N_c N_v = r_{n\epsilon} n_0 p_0 N_\epsilon = \nu_\epsilon \epsilon_0 \quad \text{avec} \quad \nu_\epsilon = r_{\epsilon n} N_c N_v.$$

Dans le cas général, les équations auxquelles obéissent n , p , ϵ s'écrivent :

$$(20) \quad \begin{cases} \frac{\partial \epsilon}{\partial t} = \nu_\epsilon \epsilon_0 \left(\frac{n}{n_0} + \frac{p}{p_0} - \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right) - \frac{\epsilon_0}{\tau_\epsilon} + D_\epsilon \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial n}{\partial t} = -r_{n\epsilon} (n_0 p + p_0 n) + \frac{1}{q} \operatorname{div} I_n + \nu_\epsilon \epsilon_0 \left(\frac{n}{n_0} + \frac{p}{p_0} - \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right), \\ \frac{\partial p}{\partial t} = -r_{n\epsilon} (n_0 p + p_0 n) - \frac{1}{q} \operatorname{div} I_p - \nu_\epsilon \epsilon_0 \left(\frac{n}{n_0} + \frac{p}{p_0} - \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right); \end{cases}$$

$$I_n = \sigma_n E + q D_n \frac{\partial n}{\partial x};$$

$$I_p = \sigma_p E - q D_p \frac{\partial p}{\partial x};$$

$$I = I_n + I_p.$$

Ce système d'équations se simplifie beaucoup dans le cas d'un cristal de silicium contenant une forte concentration d'impuretés. Si le cristal est de type P, le mouvement des électrons et des excitons est seul à considérer. En effet, le coefficient de diffusion et la mobilité ambipolaires définis par M. VAN ROOSBROECK se réduisent alors à ceux des électrons. D'autre part, le coefficient ν_ϵ qui caractérise les interactions des excitons avec les paires électron-trou, directement, ou par l'intermédiaire du réseau cristallin, est du même ordre de grandeur que la probabilité des interactions interélectroniques et des interactions électrons-phonons, de l'ordre de 10^{13} . On peut donc considérer ν_ϵ comme infini par rapport à $\frac{1}{\tau_t}$ et $\frac{1}{\tau_n}$.

Cette circonstance simplifie considérablement le système (20) qui admet alors une solution élémentaire. Elle se déduit de la solution électronique classique en y remplaçant μ_n , τ_n et D par μ , τ_n , D, définis ainsi :

$$\mu = \frac{\mu_n}{1 + \gamma_0}, \quad D = \frac{D_n + \gamma_0 D_\epsilon}{1 + \gamma_0}, \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_n} \frac{1 + \gamma_0 \frac{\tau_n}{\tau_\epsilon}}{1 + \gamma_0},$$

$$\left(\gamma_0 = \frac{t_0}{n_0} \right)$$

En particulier, la solution $n(x, i\omega)$ en régime sinusoïdal de pulsation P s'écrit :

$$(21) \quad n(x, i\omega) = \frac{(\mathcal{E} + R) i\omega}{1 + \gamma_0} \frac{\exp \left\{ \frac{\mu E}{2D} + \left[\frac{\mu^2 E^2}{4D^2} + \frac{1 + i\omega\tau}{D\tau} \right]^{1/2} \right\} x}{2D\tau \left[\frac{\mu^2 E^2}{4D^2} + \frac{1 + i\omega\tau}{D\tau} \right]^{1/2}},$$

μ_n et D_n ne sont pas indépendants, mais liés par la relation d'EINSTEIN, valable tant que l'on peut appliquer aux électrons la statistique de BOLZTMAN :

$$D_n = \frac{kT}{q} \mu_n.$$

Il en résulte que :

$$\frac{\mu}{D} = \frac{\mu_n}{D_n + \gamma_0 D_\epsilon} = \frac{\frac{q}{kT}}{1 + \gamma_0 \frac{D_\epsilon}{D_n}},$$

La présence des excitons dans le cristal équivaut à une diminution apparente de la charge électronique q , qui devient :

$$q^* = \frac{q}{1 + \gamma_0 \frac{D_\epsilon}{D_n}}.$$

La mesure simultanée de T et $\frac{q^*}{kT}$ permet d'atteindre $\gamma_0 \frac{D_\epsilon}{D_n}$, d'où D_ϵ si l'on admet pour γ_0 la valeur théorique (16).

La relation d'EINSTEIN a été vérifiée dans le germanium à la température ordinaire [19]. La méthode d'impulsions qui a été utilisée, a l'inconvénient de manquer de précision [20] et de nécessiter un très grand nombre de mesures. Nous lui avons substitué une méthode de basse fréquence, basée sur la formule (21).

Éliminons les termes de phase en choisissant ω de façon que :

$$\omega\tau_n \ll 1, \quad (\tau \simeq \tau_n).$$

Dans les cristaux impurs, τ_n ne dépasse pas quelques 10^{-4} s. A 25 c/s, avec $\tau_n \simeq 3.10^{-4}$ s :

$$\omega\tau_n = 0,045.$$

Les densités n^+ et n^- correspondant à deux valeurs opposées du champ électrique $+E$ et $-E$ sont dans un rapport simple :

$$(22) \quad \frac{n^+}{n^-} = \exp \frac{q^* Ex}{kT},$$

E et T peuvent être connus avec précision. La mesure de la pente de la droite représentant $\log \frac{n^+}{n^-}$ en fonction de x est une mesure de $\frac{q^*}{kT}$,

Le cristal est excité optiquement en lumière infrarouge de faible intensité modulée à 25 périodes par seconde. Le principe du montage est encore celui de la *figure 7* : la fente dont les pièces constitutives recouvrent complètement le cristal, se déplace par rapport au collecteur. De cette façon, on est absolument sûr que la portion du cristal située au-dessous de la fente (à moins de 0,1 mm) est seule influencée par la lumière. La densité électronique est proportionnelle au signal qui apparaît sur le collecteur.

Il est très important que le courant i_0 qui crée le champ électrique d'entraînement E, reste rigoureusement constant, malgré la modulation de conductivité de l'échantillon dans la région éclairée. Soit δr_0 la modulation de la résistance r_0 du spécimen. Si la variation qui en résulte du courant i_0 fourni par le générateur est δi_0 , il apparaîtra sur l'appareil de mesure une tension parasite égale à $r_{CM} \delta i_0$, où r_{CM} désigne la résistance de la portion de l'échantillon comprise entre le collecteur et la masse. Soit Z_s l'impédance de la source de courant :

$$\delta i_0 = \frac{i_0 \delta r}{Z_s + r_0},$$

$$r_{CM} \delta i_0 = \frac{r_{CM}}{Z_s + r_0} \delta r.$$

Il est donc indispensable de minimiser le rapport r_{cM}/Z_s . La figure 19 représente le schéma de principe de l'appareil utilisé à cet effet. Il est aisé de vérifier que l'impédance de sortie Z_t du transistor inséré dans la cathode de la triode est sensiblement multipliée par le coefficient d'amplification A de celle-ci :

$$Z_s = AZ_t.$$

Avec $A = 40$, $Z_t \simeq 0,5 \text{ M}\Omega$:

$$Z_s = 20 \text{ M}\Omega.$$

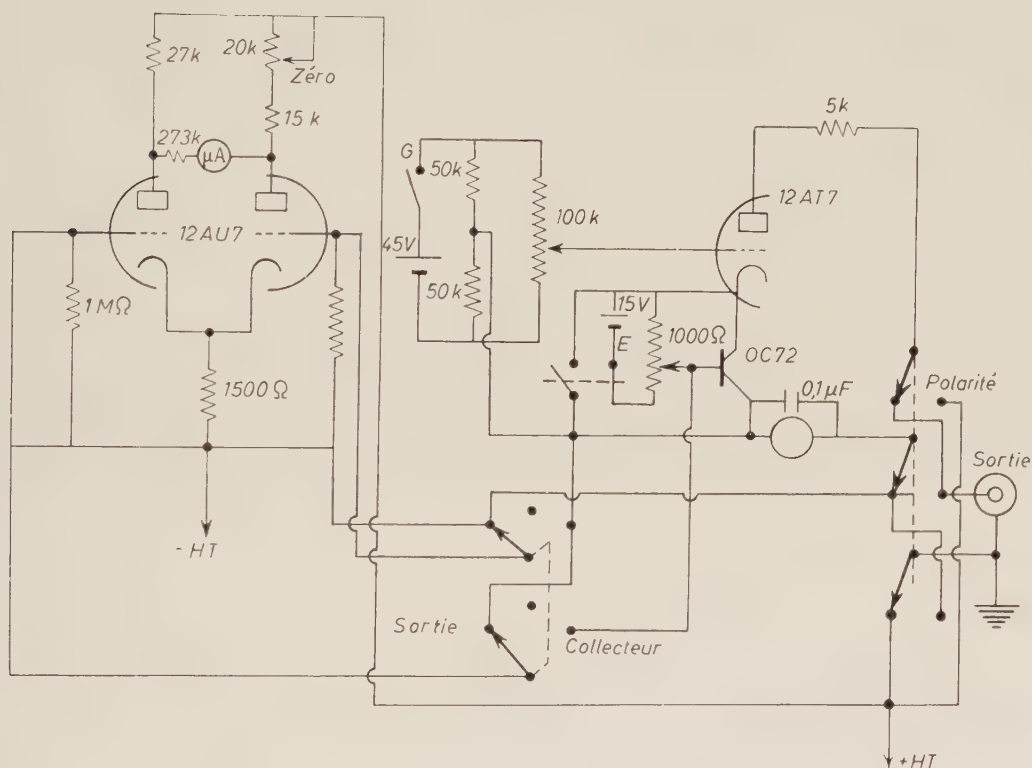


Fig. 19

Un voltmètre électronique incorporé permet de vérifier que la tension collecteur-base a une valeur convenable (6 V environ). Un système de commutation permet de changer le sens du courant qui traverse l'échantillon sans déplacer la masse dans le circuit. Pour cela, il suffit que l'échantillon soit transporté de la cathode à l'anode de la triode, ce qui est possible si l'on n'impose pas à l'alimentation du système d'avoir un pôle déterminé à la masse.

Mesure des variations résiduelles du courant.

Mesurons directement les variations de tension parasites à 25 c/s. Pour cela, on insère en série avec l'échantillon une résistance connue R et on mesure, après l'avoir

amplifiée, la tension à ses bornes (schéma *fig. 20*). Avec un échantillon dans lequel

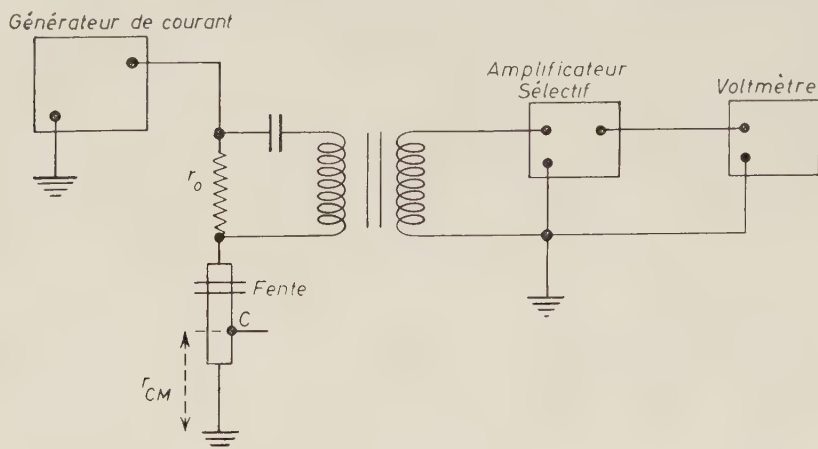


Fig. 20

$r_0 = 300 \, \Omega$, $r_{CM} = 50 \, \Omega$, on a trouvé $r_{CM} \partial i_0 \sim 10^{-6} \, \text{V}$, ce qui est très inférieur aux signaux mesurés sur le collecteur.

7 INFLUENCE PERTURBATRICE DE LA RECOMBINAISON EN SURFACE

Dans le calcul, développé au paragraphe 3, nous n'avons pas tenu compte de la vitesse de recombinaison en surface. Montrons que, dans la mesure où il n'est pas trop grand, le paramètre s s'élimine du calcul. Supposons l'échantillon uniformément excité sur son épaisseur d (*fig. 7*) par la fente en O, et admettons que s a la même valeur sur les deux faces. Si oy est la dimension perpendiculaire à la face éclairée, on a, en régime permanent et en l'absence de champ électrique, pour les électrons par exemple :

$$D_n \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} \right) = \frac{n}{\tau_n} \quad [n = n(x, y)].$$

La solution générale de cette équation est une combinaison linéaire de différents modes du type (1) :

$$n = e^{-ay} \cos by.$$

Les coefficients a et b satisfont à l'équation :

$$(23) \quad a = \frac{1}{D_n \tau_n} + b^2.$$

Écrivons que, pour $y = \pm \frac{d}{2}$, la composante selon oy du gradient de la concentration électronique est proportionnelle à la densité en surface :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial y} \right)_{y=\pm \frac{d}{2}} = \pm \frac{s}{D_n} n \left(x, \pm \frac{d}{2} \right).$$

D'où :

$$(24) \quad \frac{bd}{2} \operatorname{tg} \frac{bd}{2} = \frac{sd}{2 D_n},$$

ce qui définit les différents modes.

(1) W. SHOCKLEY : *Electrons and Holes in Semi-conductors*, p. 320.

L'équation (21) montre que tout se passe comme si la longueur de diffusion était diminuée. Comme celle-ci ne figure pas dans (22), s n'intervient pas. Toutefois, le calcul précédent n'est valable que si l'effet de surface n'est pas prépondérant. Pratiquement, il y a intérêt à réduire au maximum la valeur de $\frac{sd}{2D}$, avec un traitement de surface très soigné ⁽¹⁾ (s de l'ordre de 500 cm/s) et à augmenter d au maximum. d est l'inverse du coefficient d'absorption de la lumière excitatrice. Dans les essais, nous avons utilisé un filtre en silicium de 0,6 mm d'épaisseur.

8

CRYOSTAT

Le principe du cryostat, utilisé pour les essais à basse température, est représenté

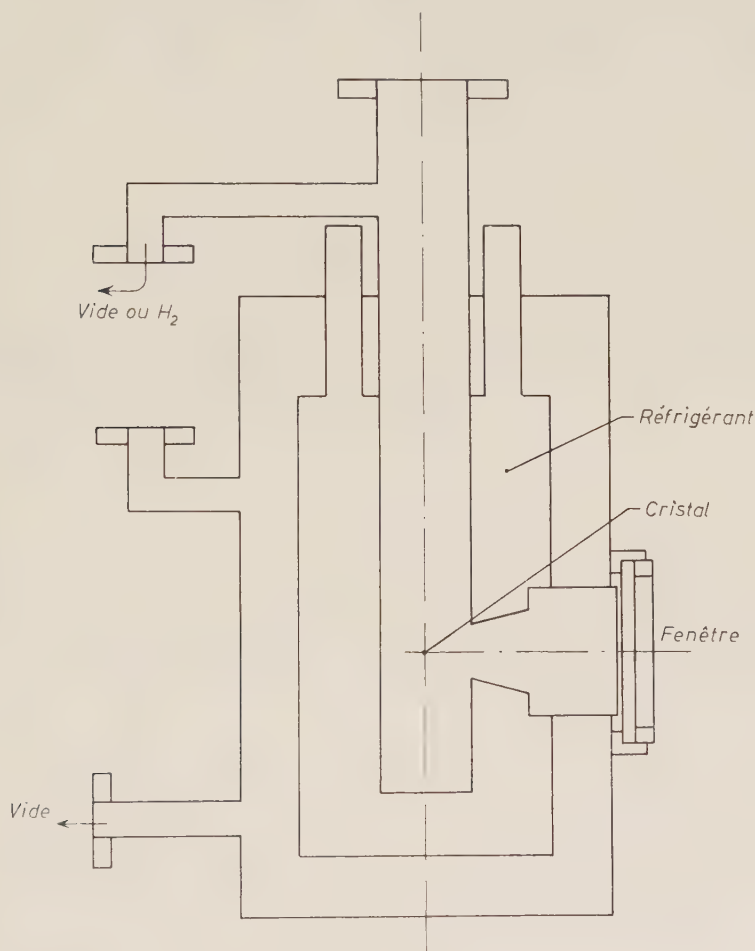


Fig. 21

figure 21. Le cylindre central reçoit le support de l'échantillon, et le système de fentes commandé de l'extérieur par un tambour gradué; il est parcouru par un courant d'hydro-

(1) Le rinçage des faces du cristal à l'eau désionisée bouillante (résistivité de quelques $M\Omega.cm$), préconisée par les « Bell Telephone Laboratories », est particulièrement efficace.

gène sec. La température est mesurée par un thermocouple cuivre-constantan dont la soudure froide est en contact direct avec le cristal. L'organe essentiel de cet appareil est la fenêtre de grande ouverture qui le traverse jusqu'au centre, et permet à la lumière d'atteindre le cristal sans avoir à traverser le réfrigérant. On évite ainsi l'absorption de ce dernier et, ce qui est beaucoup plus important, les instabilités dues aux bulles, qui nuiraient considérablement à la précision des résultats.

9

RÉSULTATS

D'après le paragraphe 3, les conditions les plus favorables seront réunies si le cristal renferme une forte concentration d'impuretés, des atomes de bore de préférence. A la température de l'azote liquide (77 °K), on est dans les conditions de la formule (19) si la densité d'accepteurs est comprise entre $5 \cdot 10^{15}$ et $5 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$. Malheureusement, il est très difficile d'avoir simultanément une forte concentration d'impuretés et une durée de vie τ_n importante. Or la méthode est inopérante si L_n n'est pas, au moins, de l'ordre de 0,5 mm à la température considérée. A 300 °K, cela conduit à :

$$\tau_n \geq \frac{25 \cdot 10^{-4}}{30} = 10^{-4} \text{ s.}$$

A basse température, τ_n décroît plus rapidement que D_n ne croît. La longueur de diffusion est encore diminuée.

Il ne nous a pas été possible, jusqu'ici, d'obtenir des échantillons contenant 10^{16} atomes de bore/cm³ et dans lesquels τ_n est supérieur à 30 μs . Les essais effectués sur ces échantillons vers 100 °K permettent de conclure, en moyenne, à un écart à la loi d'EINSTEIN dans le sens attendu, mais la précision est trop faible (10 % au mieux) pour pouvoir en déduire une valeur numérique de q^* . Des résultats plus concluants ont été obtenus sur un échantillon fourni gracieusement au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure par la firme américaine Merck (1).

Cet échantillon contenait environ $5 \cdot 10^{15}$ atomes de bore par centimètre cube, la durée de vie des porteurs minoritaires était de 300 μs à 300 °K. La valeur théorique de χ_0 à 100 °K calculée au paragraphe 3 est de 6 %. On a d'abord relevé les longueur de diffusion à 294 °K et 113 °K (température d'équilibre du cryostat lorsque le réfrigérant est l'azote liquide) :

— à 294 °K : $L = 0,55 \text{ mm}$;

à 113 °K : $L = 0,740 \text{ mm}$.

Cette mesure permet de déterminer l'intervalle en x , qui s'étend de 0,5 à 2 mm, sur lequel on peut admettre que l'approximation unidimensionnelle est valable. Dans cette région $\log n(x)$ est une fonction linéaire de x_0 . On mesure ensuite le rapport $\frac{n^+}{n^-}$ dans la même région pour deux valeurs du champ E (fig. 22 et 23).

A 294 °K, on peut considérer l'expérience comme une vérification de la loi d'EINSTEIN. On trouve $\frac{q}{kT} = 38,5$, l'erreur est de l'ordre de 5 %.

A 113 °K, les courbes obtenues pour $E = 0,1$ et $0,2 \text{ V/cm}$ se décollent de la droite

(1) Merck Sharp and Dohme International, Division of Merck and Co, Inc., N. Y.

de pente $\frac{qE}{kT}$ (en trait tiré) de 8 %, ce qui est supérieur à l'erreur de mesure. La température

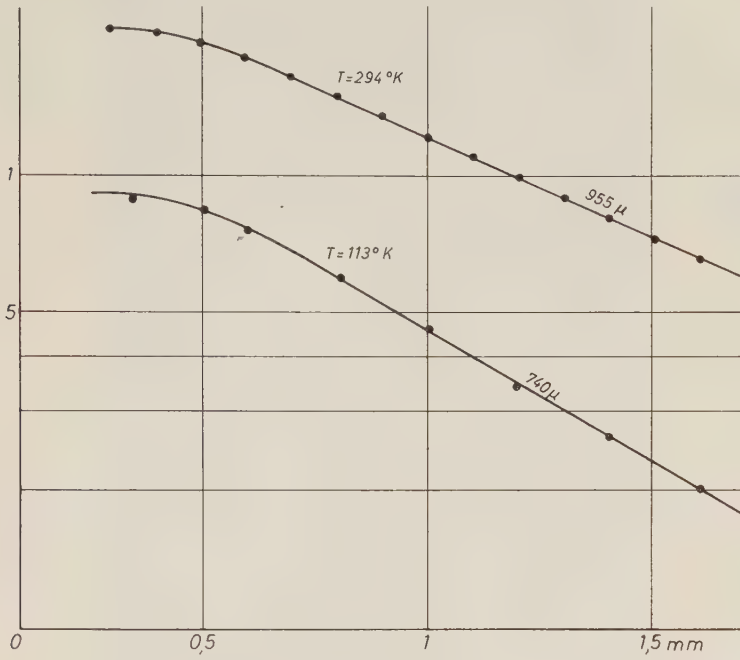


Fig. 22

et le champ électrique sont mesurés à moins de 1 % près; la principale cause d'erreur réside dans le tracé de la droite qui joint les points expérimentaux (5 %).

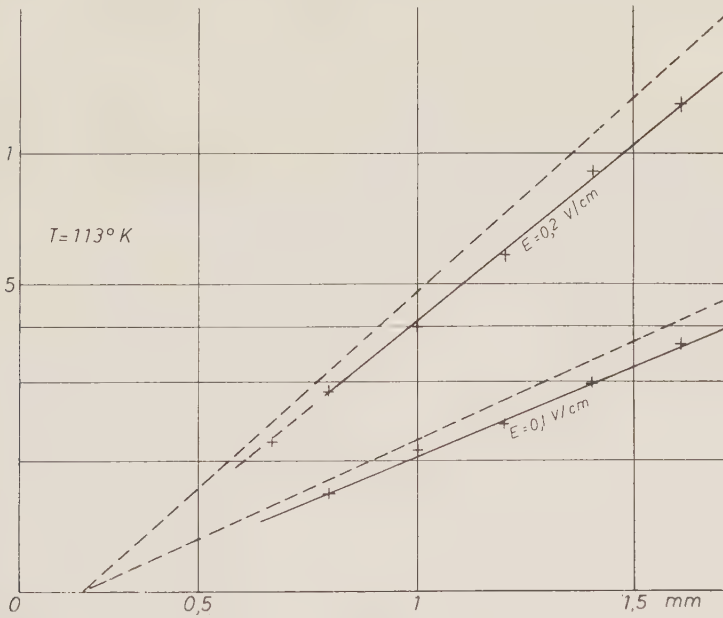


Fig. 23

En résumé, les essais qui ont été effectués, ne permettent pas d'attribuer une

valeur bien définie à q^* , mais seulement de vérifier que :

$$q^* \leq q.$$



Fig. 24

Toute la difficulté de l'expérience réside dans la préparation d'un échantillon répondant à des conditions difficilement compatibles. Un appareillage complet destiné à la préparation des monocristaux de silicium par la méthode de la « zone flottante » a été mis au point au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure. La photographie (*fig. 24*) représente la partie centrale de l'appareil : on aperçoit la zone en fusion

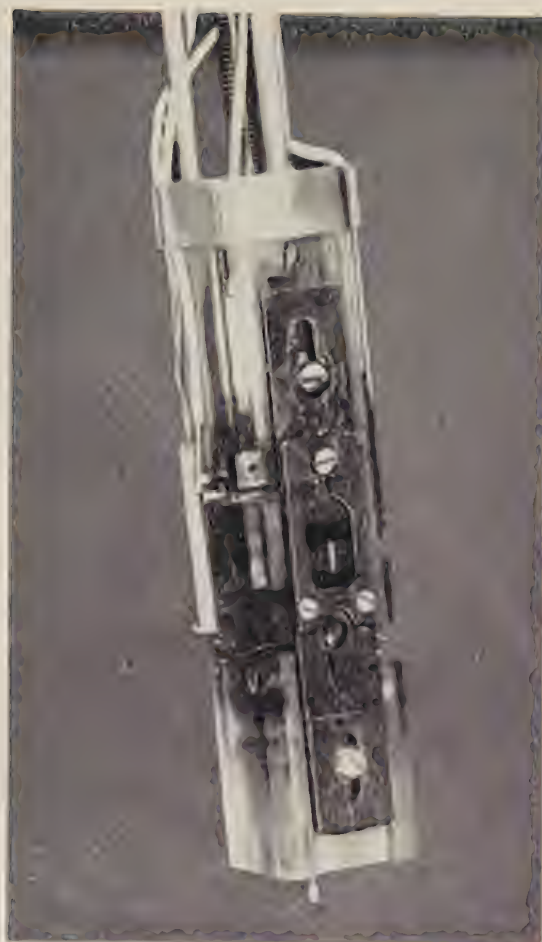


Fig. 25.

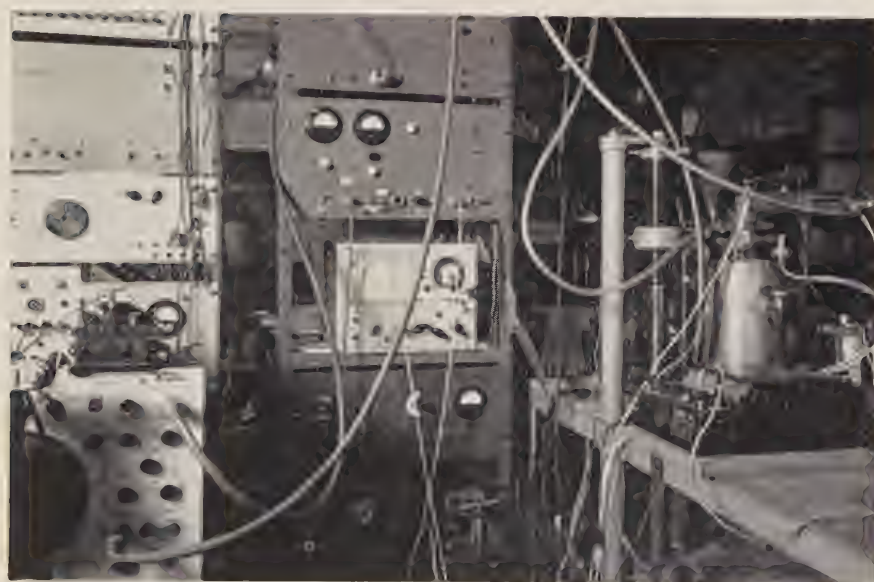


Fig. 26.

au centre de la bobine inductrice parcourue par un courant haute fréquence (2 Mc/s). A l'époque où ces essais ont été effectués (1955-1957), l'industrie chimique du silicium extra-pur n'en était qu'à ses débuts. La meilleure pureté obtenue correspondait à 10^{14} atomes d'impuretés/cm³, avec $\tau_n \simeq 100 \mu\text{s}$, ce qui était insuffisant pour les essais de diffusion d'excitons. Depuis, des progrès, considérables ont été accomplis dans diverses industries, en Europe et aux États-Unis.

CONCLUSION

Le travail que nous venons de présenter a été orienté à ses débuts vers une tentative de séparation des excitons dans les phénomènes de transport, dans les cristaux semi-conducteurs. L'expérience a montré que ces phénomènes sont en réalité très complexes, puisqu'ils font intervenir simultanément, avec des ordres de grandeur qui peuvent être comparables, le transport par émission et absorption de lumière, le transport par les paires électron-trou à l'état libre ou à l'état d'excitons. Cette situation confuse s'est déjà présentée dans le sulfure de cadmium [1], où elle n'a pas encore été débrouillée de façon satisfaisante. Dans le cas particulier du silicium, nous avons pu déterminer les conditions expérimentales dans lesquelles un des processus de transport est prédominant. Aux très fortes densités injectées, la luminescence du cristal donne naissance à des phénomènes électroniques par réabsorption, lesquels sont loin d'être négligeables lorsqu'on examine la densité d'électrons en un point. Une étude systématique nous a permis de saisir expérimentalement la valeur numérique du paramètre qui caractérise la recombinaison, bande à bande, des porteurs hors d'équilibre. Les expériences présentées pourraient être utilisées pour étudier plus en détail le mécanisme de la réabsorption de la lumière de recombinaison par le cristal lui-même.

Aux faibles densités injectées, la recombinaison radiative est inexistante, et l'on peut prédéterminer les caractéristiques du cristal dans lequel les excitons sont observables. Elles correspondent à la limite des possibilités actuelles de la préparation des monocristaux de silicium. Les mesures effectuées sur les cristaux existants, révèlent un effet qui est de signe bien défini, mais du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale. S'il nous est permis de conclure que les excitons sont présents dans le cristal et se déplacent avec les électrons, il ne nous est pas encore possible de leur attribuer un coefficient de diffusion distinct de celui de l'électron. Mais cette limitation n'est que temporaire, car les techniques de préparation des monocristaux de silicium font de rapides progrès. Dans un proche avenir, les essais de diffusion d'excitons deviendront beaucoup plus faciles, et beaucoup plus concluants.

APPENDICE

Réécrivons l'équation de conservation introduite au chapitre premier :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n}{\tau_n} + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - 2sn(0, t) \delta(x) + Ie^{-a|x|} \delta(t).$$

Dans la transformation de FOURIER par rapport à x , elle devient :

$$(26) \quad \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} + (4\pi^2 D \lambda^2 + \frac{1}{\tau_n}) \right) \right] q(\lambda, t) = \frac{2aI \delta(t)}{a^2 + 4\pi^2 \lambda^2} - 2sn(0, t)$$

avec :

$$q(\lambda, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2i\pi\lambda x} n(x, t) dx.$$

On peut résoudre (26) :

$$(27) \quad q(\lambda, t) = e^{-\left(\frac{1}{\tau_n} + 4\pi^2 \lambda^2 D_n\right)t} * \left[\frac{2aI \delta(t)}{a^2 + 4\pi^2 \lambda^2} - 2sn(0, t) \right],$$

le signe $*$ indique le produit de convolution par rapport à la variable t . Nous recherchons plus précisément la fonction :

$$N(t) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} n(x, t) dx = \frac{1}{2} q(0, t)$$

ou :

$$(28) \quad N(t) = \frac{1}{2} e^{-\frac{t}{\tau_n}} * \left[\frac{I \delta(t)}{a^2} - 2sn(0, t) \right].$$

Si l'on remplace dans (28), $n(0, t)$ par sa valeur $n_0(0, t)$ pour $s = 0$, on obtient une formule renfermant s au premier degré :

$$N_1(t) = N_0(t) = se^{-\frac{t}{\tau_n}} * n_0(0, t),$$

où :

$$N_0(t) = \frac{I}{a} e^{-\frac{t}{\tau_n}}.$$

Mais on peut également calculer $q_1(\lambda, t)$, obtenu en remplaçant n par n_0 dans (27), et, de là :

$$n_1(0, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\lambda q_1(\lambda, t).$$

En portant dans (28), on obtiendra une formule plus approchée pour N et ainsi de suite. La transformée de LAPLACE par rapport à t de la série obtenue est sommable. On aboutit à une expression de la forme

$$N(t) = N_0(t) - IsV(t) e^{-\frac{t}{\tau_n}},$$

où $V(t)$ est l'original de la fonction de z :

$$\frac{1}{Z(Z^{1/2} + a\sqrt{D_n})(Z^{1/2} + \frac{s}{\sqrt{aD_n}})},$$

on en déduit :

$$N(t) = \frac{1}{a} e^{-\frac{t}{\tau_n}} \left[\frac{s e^{a^2 D_n t}}{s - a D_n} \operatorname{Erfc}(a\sqrt{D_n}t) - \frac{a D_n e^{\frac{s^2 t}{D_n}}}{s - a D_n} \operatorname{Erfc}\left(s\sqrt{\frac{t}{D_n}}\right) \right].$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. BALKANSKI et I. BROSER. — *Z. Electrochemie*, **61**, pp. 715-723 (1957).
- [2] W. SHOCKLEY et W. T. READ. — *Physical Review*, **87**, p. 835 (1952).
- [3] G. K. WERTHEIM. — *Physical Review*, **109**, p. 1086.
- [4] W. SHOCKLEY et W. VAN ROOSBROECK. — *Physical Review*, **94** (1958).
- [5] R. G. BRECKENRIDGE. — *Photoconductivity Conference* (1954). — Éditeur New York. John Wiley et Sons, Inc.
- [6] F. J. MORIN et J. P. MAITA. — *Physical Review*, **95**, p. 28.
- [7] J. P. MCKELNEY et R. LONGINI. — *Journal of Applied Physics*, **25**, p. 634 (1954).
- [8] D. T. STEVENSON et R. J. KEYES. — *Journal of Applied Physics*, **25**, p. 190 (1955).
- [9] H. B. BRIGGS. — *Physical Review*, **77**, p. 287 (1950).
- [10] W. C. DASH et R. NEWMANN. — *Physical Review*, **99**, p. 1151 (1955).
- [11] MCFARLANE, McLEAN, QUARRINGTON et ROBERTS. — *Physical Review*, **108**, p. 1377 (1957).
- [12] J. FRENKEL. — *Physical Review*, **37**, pp. 17 et 1276 (1931).
- [13] H. W. WANNIER. — *Physical Review*, **52**, p. 191 (1937).
- [14] G. DRESSELHAUS. — *Phys. Chem. of Solids*, **1**, pp. 14-22 (1956).
- [15] GROSS. — *Usp. Fiz. Nauk*, **63**, p. 575 (1957).
- [16] S. NIKITINE, J. BIELMANN et M. SIESKIND. — *Journal de Chimie Physique*, **55**, n° 9 (1958).
- [17] R. N. DEXTER. — *Physical Review*, **96**, p. 222 (1954).
- [18] W. KOHN et J. M. LUTTINGER. — *Physical Review*, **98**, 915 (1955).
- [19] *Transistor Teachers Summer School*, *Physical Review*, **88**, p. 1368.
- [20] P. MOREL. — *Diplôme d'Études Supérieures*, 1955, Paris.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

THÉORIE QUANTIQUE DE LA CONDUCTIVITÉ

Vu et approuvé :

Paris, le 26 février 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.





IMPRIMERIE